**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP**

**Instituto de Química - Câmpus de Araraquara**

**LEANDERSON ARAUJO DA SILVA**

# DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE EFLUENTE REAL TÊXTIL UTILIZANDO UM FOTOÂNODO DE HETEROJUNÇÃO $W/WO_3/BiVO_4$ NANOESTRUTURADO

Araraquara

2025

**LEANDERSON ARAUJO DA SILVA**

# DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE EFLUENTE REAL TÊXTIL UTILIZANDO UM FOTOÂNODO DE HETEROJUNÇÃO W/$WO_3$/ $BiVO_4$ NANOESTRUTURADO

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Eletroanalítica

Orientadora: Profa. Dra. Juliana Ferreira de Brito

Araraquara

2025

S586d

Silva, Leanderson Araujo da
Degradação fotoeletrocatalítica de efluente real têxtil utilizando um fotoânodo de heterojunção W/WO3/ BiVO4 nanoestruturado / Leanderson Araujo da Silva. -- , 2025
142 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara,
Orientadora: Juliana Ferreira de Brito

1. Fotoeletroquímica. 2. Indústria Têxtil. 3. Tratamento efluente de águas residuais. 4. Semicondutores. 5. Fotodegradação. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

## IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O desenvolvimento de fotoânodos de heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ nanoestruturados para degradação de poluentes industriais representa um avanço tecnológico significativo. A pesquisa apoia os ODS 6, 7, 9 e 12, impulsionando a inovação em materiais para processos sustentáveis, reduzindo impactos ambientais e promovendo eficiência energética no tratamento de efluentes.

## POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The development of $W/WO_3/BiVO_4$ heterojunction photoanodes for industrial pollutant degradation represents a significant technological advancement. The research supports SDGs 6,7, 9 and 12, driving innovation in materials for sustainable processes, reducing environmental impact, and promoting energy efficiency in effluent treatment.

## CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Degradação fotoeletrocatalítica de efluente real utilizando um fotoânodo de heterojunção W/WO3/ BiVO4 nanoestruturado

**AUTOR: LEANDERSON ARAUJO DA SILVA**

**ORIENTADORA: JULIANA FERREIRA DE BRITO**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
CHRISTIANE DE ARRUDA RODRIGUES
Data: 01/08/2025 17:38:14-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Dra. CHRISTIANE DE ARRUDA RODRIGUES (Participaçao Virtual)
Departamento de Engenharia Química / Universidade Federal de São Paulo / UNIFESP / São Paulo

gov.br Documento assinado digitalmente
ALINE ESTEFANY BRANDAO LIMA
Data: 01/08/2025 18:37:53-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof.ª Dr.ª ALINE ESTEFANY BRANDÃO LIMA (Participaçao Virtual)
Departamento de Química / Instituto Federal do Tocantins - IFTO

gov.br Documento assinado digitalmente
ANDRE HENRIQUE BARALDI DOURADO
Data: 01/08/2025 15:26:23-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. ANDRÉ HENRIQUE BARALDI DOURADO (Participaçao Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 01 de agosto de 2025

## DADOS CURRICULARES

| IDENTIFICAÇÃO | |
|---|---|
| | LEANDERSON ARAUJO DA SILVA<br>20/10/2000 |
| **Nacionalidade** | Brasileiro |
| **Nome em citações bibliográficas:** | DA SILVA, LEANDERSON ARAUJO<br>SILVA, L. A. |
| **Endereço profissional** | Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Campus de Araraquara<br>Departamento<br>Rua Francisco Degni, 55<br>Quitandinha, Araraquara – SP<br>CEP 14800-900<br>Telefone: (XX) XXXX-XXXX |
| **Currículo Lattes** | http://lattes.cnpq.br/5080635850784971 |
| **FORMAÇÃO ACADÊMICA** | |
| **2023/2025** | Mestrado em Química Analítica<br>Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara |
| **2019/2022** | Licenciatura em Química<br>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí – IFPI, Campus Parnaíba-PI |
| **2023/2025** | Especialização em Ensino de Química (EAD)<br>Faculdade Venda Nova do Imigrante (FAVENI) |
| **PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA** | |
| MEDINA, M; CARVALHO, V, **SILVA, L.A**; BORGES, G; CAPELUPI, T; PIANI, A; MAURIZ, P; GOMES J, BRITO, F. Electrocatalytic contributions from Brazilian research groups for clean energy conversion and environmental remediation. Coleção XXIV SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Química Eletroanalítica. Journal of Solid State Electrochemistry. Springer Nature, 2024.<br><br>**SILVA, L. A.**; SILVA, JANIARA BOTELHO ; ROSA, I. N. ; SOARES, M. F. C. . BIOSSENSOR DE GLICOSE: UMA CONTEXTUALIZAÇÃO METODOLÓGICA NO ENSINO DE ELETROQUÍMICA. In: Maria de Fátima Cardoso Soares; Iriane do Nascimento Rosa. (Org.). BIOSSENSOR DE GLICOSE: UMA | |

CONTEXTUALIZAÇÃO METODOLÓGICA NO ENSINO DE ELETROQUÍMICA. 1ed.Parnaíba: Editora tremembé, 2024, v. 1, p. 11-27.

## PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

6TH IBEROAMERICAN CONFERENCE ON ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGIES – CIPOA, 2024, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. DETERMINATION OF PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED TUNGSTEN TRIOXIDE ELECTRODES, Presentation in Poster, 2024.

II ESCOLA DE ELETROQUÍMICA DO PIAUÍ: PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES, Teresina, Piauí. 2024, Teresina, Piauí, Brasil. Síntese do eletrodo nanoestruturado de heterojunção $WO_3$/ $BiVO_4$ e suas propriedades fotoeletroquímicas. Apresentação Oral e Poster, Recebendo o Prêmio de 2° Lugar na modalidade de apresentação Oral. 2024.

Projeto de extensão intitulado “1ª Escola de Verão IQ- Unesp: Ciência para saúde e para o desenvolvimento sustentável” coordenado pela Profa. Dra. Juliana Ferreira de Brito.

Projeto de extensão intitulado “1ª Escola de Inverno IQ- Unesp: “Ciência de Inverno: Energia Renovável e Desenvolvimento Sustentável” coordenado pelo Prof. Dra. André Henrique Baraldi Dourado.

Dedico esta dissertação aos meus pais, Débora Maria e Sebastião Batista, pela dedicação e por nunca desistirem da minha educação, sempre me incentivando a ser um ser humano e profissional melhor. A todos os professores que me influenciaram na minha trajetória, em especial a Profa. Dra Juliana Ferreira de Brito, minha orientadora, que me incentivou, inspirou e com quem compartilhei minhas dúvidas e angústias a respeito do tema.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por nunca desistir de mim, por sua misericórdia e suas bênçãos derramadas sobre minha vida, por sempre me incentivar a continuar, mesmo quando achei que não tinha forças para seguir em frente, e por seu infinito amor.

A minha Orientadora, Profa. Dra. Juliana Ferreira de Brito, que foi fonte de inspiração durante todo o período de orientação. Que honrou e representou não somente seu papel de orientadora, mas também o papel de mãe e amiga, sendo apoio incentivo e orientação, dando-me todo o auxílio necessário para a elaboração desse projeto e ajudando-me a acreditar na minha ideia e a mim mesmo.

A minha mãe, Débora Maria, que não poupou esforços durante toda sua vida para que eu pudesse aproveitar tudo que a vida possa me proporcionar, principalmente a oportunidade de uma boa educação, sempre com humildade, honestidade e esforço. Por me ensinar todos os valores que uma boa pessoa deve ter, por sempre estar ao meu lado, e por nunca deixar de acreditar no meu potencial.

A minha coorientadora, Dra. Brenda Clara Gomes Rodrigues, por sua dedicação e paciência ao longo da construção desse trabalho e por todo aprendizado compartilhado ao longo desse período. Por todo o carinho, amizade e confiança e por sempre acreditar no meu potencial, me incentivando a sempre continuar com a cabeça levantada.

A minha família que o curso de Licenciatura em Química me proporcionou, e seguiram comigo nessa jornada que é o mestrado. Expedito, Vinicius, Sabino e Fernando, obrigado por me fazerem sorrir, por me ajudarem sempre que precisei, pela amizade e por todos os momentos maravilhosos que com toda certeza vamos sempre nos lembrar.

A meu namorado João Lopes que sempre esteve ao meu lado, pelo apoio, o incentivo, a compreensão e pela dedicação a nosso relacionamento, e por nunca deixar eu desistir de mim mesmo, sempre acreditando no meu potencial. Todo meu amor a você.

Aos colegas e amigos de meu grupo de Pesquisa ELECTRON GROUP e do Laboratório de Eletroanalítica pelo companheirismo e contribuição, em especial: Clécia, Kronka e Rodrigo. Aos meus amigos Sayna, Catharina, Julia, Letícia, Lukas e Juliana, pela amizade, conversas e parceria.

Ao Instituto de Química e a todos os seus funcionários que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta pesquisa, onde, através dos seus ensinamentos e serviços prestados permitiram que eu pudesse estar concluindo este trabalho. A vocês toda a minha admiração e respeito. Enfim, agradeço a todas as pessoas que fizeram parte dessa etapa decisiva em minha vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 88887.908429/2023-00 (01/08/2023 a 29/02/2024). Código de Financiamento 88887.977204/2024-00 (01/05/2024 a 28/02/2025).

Ao Instituto Serrapilheira (Serra – 2211-41925) pelo apoio financeiro à pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de pesquisa (processo 130586/2024-2) (15/03/2024 a 15/04/2024).

”NÃO ME INTERESSA O QUE VOCÊ FAZ COMO PROFISSÃO. QUERO SABER O QUE VOCÊ DESEJA, E SE VOCÊ OUSA SONHAR, IR DE ENCONTRO COM O DESEJO DO SEU CORAÇÃO. NÃO ME INTERESSA QUANTOS ANOS VOCÊ TEM. EU QUERO SABER SE VOCÊ ARRISCARÁ SER VISTO COMO UM TOLO, PELO SEUS SONHOS, PELA AVENTURA DE SE SENTIR VIVO.”

(ORIAH MOUNTAIN DREAMER)

## RESUMO

A crescente preocupação ambiental em torno do lançamento inadequado de efluentes industriais, especialmente da indústria têxtil, tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias avançadas para o tratamento eficiente de águas residuais. Entre essas, destaca-se a fotoeletrocatálise (FEC), uma técnica promissora baseada na combinação de processos eletroquímicos e fotocatalíticos capazes de mineralizar compostos orgânicos recalcitrantes. Neste trabalho, investigou-se a degradação fotoeletrocatalítica de um efluente real têxtil utilizando um fotoânodo nanoestruturado de heterojunção W/$WO_3$/$BiVO_4$, sintetizado inicialmente por anodização eletroquímica de uma placa de tungstênio, eletrodeposição de bismuto e, posterior plastificação para formação do $BiVO_4$. A heterojunção W/$WO_3$/$BiVO_4$ com plastificação de 10 camadas apresentou densidade de fotocorrente de 1,8 mA $cm^{-2}$ sob irradiação visível, um aumento de 157% em relação ao $WO_3$ (0,7 mA $cm^{-2}$). Esse desempenho confirma a eficiência da heterojunção tipo II e a maior atividade fotoeletrocatalítica do eletrodo. O estudo englobou cinco etapas: (i) síntese dos eletrodos de W/$WO_3$ recobertos por $BiVO_4$; (ii) caracterização físico-química e fotoeletroquímica da heterojunção sintetizada; (iii) otimização dos parâmetros reacionais para degradação do efluente têxtil (eletrólito, potencial e tempo de reação), (iv) caracterização dos aspectos químicos e físico-químicos do efluente e das alíquotas pós degradação, e (v) avaliação comparativa com o semicondutor $WO_3$ isolado, bem como dos métodos de tratamento clássicos (fotólise, fotocatálise e eletrocatálise). Os melhores resultados foram obtidos com efluente bruto sem adição de eletrólito e sem agitação, potencial aplicado de 1,0 V vs Ag/AgCl e tempo de reação de 8h, alcançando remoções de 95,8% de DQO, 94,6% de NPOC e 99,1% de turbidez. A comparação entre os sistemas mostrou que a heterojunção superou amplamente a atuação do $WO_3$ isolado e dos outros métodos de tratamento, devido à eficiente separação de cargas, maior absorção de luz visível e geração contínua de espécies oxidantes. A análise integrada demonstrou que a FEC com o fotoânodo W/$WO_3$/$BiVO_4$ é uma alternativa eficaz e ambientalmente amigável para o tratamento de efluentes industriais complexos.



**Palavras-chave:** Fotoeletrocatálise; resíduo industrial; semicondutores; processos oxidativos avançados; degradação de matéria orgânica.

## ABSTRACT

Growing environmental concerns about the improper discharge of industrial effluents, especially from the textile industry, have driven the development of advanced technologies for the efficient treatment of wastewater. Among these, photoelectrocatalysis (PEC) stands out as a promising technique based on the combination of electrochemical and photocatalytic processes capable of mineralizing recalcitrant organic compounds. In this work, the photoelectrocatalytic degradation of a real textile effluent was investigated using a nanostructured $W/WO_3/BiVO_4$ heterojunction photoanode, initially synthesized by electrochemical anodization of a tungsten plate, electrodeposition of bismuth, and subsequent plasticization to form $BiVO_4$. The $W/WO_3/BiVO_4$ heterojunction with 10 plasticized layers exhibited a photocurrent density of 1.8 mA $cm^{-2}$ under visible irradiation, representing a 157% increase compared to $WO_3$ (0.7 mA $cm^{-2}$). This performance confirms the efficiency of the type-II heterojunction and the enhanced photoelectrocatalytic activity of the electrode. The study comprised five stages: (i) synthesis of $W/WO_3$ electrodes coated with $BiVO_4$; (ii) physicochemical and photoelectrochemical characterization of the synthesized heterojunction; (iii) optimization of reaction parameters for textile effluent degradation (electrolyte, potential, and reaction time); (iv) characterization of the chemical and physicochemical aspects of the effluent and post-degradation aliquots; and (v) comparative evaluation with isolated $WO_3$ and with classical treatment methods (photolysis, photocatalysis, and electrocatalysis). The best results were obtained with raw effluent without added electrolyte and without stirring, at an applied potential of 1.0 V vs Ag/AgCl and a reaction time of 8 h, achieving removals of 95.8% COD, 94.6% NPOC, and 99.1% turbidity. Comparison between systems showed that the heterojunction largely outperformed isolated $WO_3$ and the other treatment methods due to efficient charge separation, greater visible-light absorption, and continuous generation of oxidizing species. The integrated analysis demonstrated that PEC with the $W/WO_3/BiVO_4$ photoanode is an effective and environmentally friendly alternative for the treatment of complex industrial effluents.



**Keywords:** Photoelectrocatalysis; industrial waste; semiconductors; advanced oxidative processes; degradation of organic matter.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1** – Ranking mundial de produção têxtil.....15

**Figura 2** – Utilização de água nas etapas do processo têxtil.....19

**Figura 3** – Processos capazes de gerar os radicais •OH.....24

**Figura 4** – Mecanismo da reação fotocatalítica.....25

**Figura 5** – Estruturas possíveis de bandas eletrônicas nos eletrodos: (a) condutores; (b) semicondutores; (c) isolantes. Sendo Ef (energia de Fermi), a energia equivalente ao estado necessário mais elevado a temperatura de 0 K, e Ebg (band gap), a diferença de energia entre a BV e BC de um material.....30

**Figura 6** – Representação das bandas um semicondutor do tipo n, como o $WO_3$, esquematizando o processo de fotoeletrocatálise, quando irradiado com hv ≥ Ebg e E>Ebp.....32

**Figura 7** – Diagrama de Pourbaix para o W/$WO_3$. A linha (a) representa o equilíbrio de redução da água, com E0,a = 0,0591 V × pH, sob pressão de $H_2$ ou $O_2$ igual a 1 bar. A linha (b) indica o equilíbrio de oxidação da água, com E0,b = 1,228 V − 0,0591 V × pH.....35

**Figura 8** – Representação esquemática do método de anodização eletroquímica para sintetizar filmes finos nanoestruturados de $WO_3$ . Geralmente, o ânodo e o cátodo são feitos de folha de W e Pt, respectivamente.....38

**Figura 9** – Representação da configuração de heterojunções do tipo II (Exemplificando a heterojunção $WO_3$/$BiVO_4$).....41

**Figura 10**– Representação do diagrama de bandas das estruturas cristalinas scheelita monoclínica e zircônia tetragonal do $BiVO_4$.....43

**Figura 11** – Esquema representativo da metodologia de anodização para formação do $WO_3$ e da eletrodeposição de Bi sob o $WO_3$ para futura conversão em $BiVO_4$.....49

**Figura 12** – Esquema representativo da metodologia de plastificação e tratamento térmico para formação do $BiVO_4$ sobre o $W/WO_3$.....50

**Figura 13** – Curva de calibração obtida a partir das leituras de soluções padrão de ftalato de potássio hidrogenado (KHP), cujos valores de DQO (mg/L) foram plotados no eixo X e as respectivas absorbâncias no eixo Y, permitindo a determinação da equação da reta (y = 2426,6x - 7,2144) ($R^2$ = 0,9988).....54

**Figura 14** – Imagens de MEV-FEG para a) Folha de W e eletrodos de nanoporos $WO_3$ b) sintetizados em 2 h ($W_{M1}$), c) 15 min ($W_{M2-15}$), d) 30 min ($W_{M2-30}$), todos com amplificação de 50.000x.....59

**Figura 15** – Variação do diâmetro interno dos eletrodos de $WO_3$; onde, a) sintetizados em 2 h ($W_{M1}$), b) 15 min ($W_{M2-15}$) e c) 30 min ($W_{M2-30}$).....60

**Figura 16** – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e MEV-FEG dos eletrodos de $WO_3$ com o respectivo resultado das análises de EDS da região escolhida.....61

**Figura 17** – Mapeamento elementar do eletrodo de $WO_3$.....61

**Figura 18** – Difração de Raios-X para W; $WO_3$ ($W_{M1}$) e $WO_3$ ($W_{M2-30}$).....62

**Figura 19** – Gráficos de Nyquist em 0,1 mol $L^{-1}$ $Na_2SO_4$ na faixa de 10 kHz – 0,01 Hz, 0,5 V, para (a) Escuro - $WO_3$ ($W_{M1}$, $W_{M2-15}$ e $W_{M2-30}$); (b) Irradiação Xe 300 W/ 100 mW $cm^{-2}$ $WO_3$ ($W_{M1}$, $W_{M2-15}$ e $W_{M2-30}$).....64

**Figura 20** – (a) Voltamograma de varredura linear (curvas de fotocorrente) sob irradiação de uma fonte Xe de 300 W (b) Densidade de corrente transitória (j-t) sob irradiação de uma fonte Xe de 300 W.....64

**Figura 21** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) para eletrodos de nanoporos de heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ com amplificação de 50.000X; (a) Folha de W; (b) $WO_3$; (c) $W/WO_3/Bi$; (d) $W/WO_3/BiVO_4$.....66

**Figura 22** – Voltametria cíclica para fotoanodo $WO_3$ a 5 mV $s^{-1}$ em 0,1 mol $L^{-1}$ $NaClO_4$ dissolvido em poli(etilenoglicol) peso molecular médio 400, na ausência (linha azul) e presença (linha vermelha) de 0,02 mol $L^{-1}$ $Bi(NO_3)_3$.....67

**Figura 23** – Imagem de microscopia eletrônica de alta eficiência dos eletrodos de $W/WO_3/BiVO_4$ com o respectivo resultado das análises de EDS da região escolhida. voltagem de aceleração de 10 kV em amplificação de 50.000x......68

**Figura 24** – Mapeamento elementar do eletrodo de $W/WO_3/BiVO_4$..69

**Figura 25** – Difração de Raios-X para a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$.....70

**Figura 26** – Imagens dos fotoanodos em diferentes etapas de produção. (a) Folha de Tungstênio (W), (b) Folha de tungstênio após anodização, formado o $W/WO_3$, (c) W/Bi após eletrodeposição de Bi a -1,85 V vs Ag/AgCl em 0,1 mol $L^{-1}$ $NaClO_4$ + $Bi(NO_3)_3$ dissolvido em PEG-400, (d) $W/WO_3$/Bi após eletrodeposição de Bi a -1,85 V vs Ag/AgCl em 0,1 mol $L^{-1}$ $NaClO_4$ + $Bi(NO_3)_3$ dissolvido em PEG-400. (e) $W/WO_3/BiVO_4$ após imersão por cinco minutos em 1,0 mol $L^{-1}$ NaOH.....71

**Figura 27** – Curva de reflectância difusa obtida para os eletrodos de $W/WO_3$ e $W/WO_3/BiVO_4$ (a). Gráfico de Tauc construído para o cálculo do band gap dos eletrodos de $W/WO_3$ e $W/WO_3/BiVO_4$ (b).....73

**Figura 28** – Espectros PL (Fotoluminescência) de $WO_3$, $W/WO_3/BiVO_4$ (1C), $W/WO_3/BiVO_4$ (5C), $W/WO_3/BiVO_4$ (10C) e $W/WO_3/BiVO_4$ (15C) a 10 K, de 360 a 600 nm.....74

**Figura 29** – Gráficos de Nyquist resultantes de medições EIS em 0,1 mol $L^{-1}$ $Na_2SO_4$ na faixa de 10 kHz – 0,01 Hz na faixa de 10 kHz - 0,01 Hz, com perturbação de 0,5 mV, para (a) Escuro - $W/WO_3/BiVO_4$ (1C, 5C, 10C e 20C) e o eletrodo de $WO_3$; (b) Irradiação com simulador solar com filtro solar AM1.5G - $W/WO_3/BiVO_4$ (1C, 5C, 10C e 20C) e o eletrodo de $WO_3$.....75

**Figura 30** – a) Voltamograma de varredura linear (curvas de fotocorrente) sob irradiação com simulador solar com filtro solar AM1.5G e b) densidade de corrente transitória (j-t) sob Irradiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, todos em eletrólito $Na_2SO_4$ 0,1 mol $L^{-1}$.....76

**Figura 31** – Efluente real têxtil, (a) Sobrenadante + decantado (b) Sobrenadante.77

**Figura 32** – Espectro na região do UV/Vis das amostras de EBruto (efluente bruto) como branco, EB-S/S (efluente bruto sem adição de sal), as soluções com adição de $Na_2SO_4$ nas concentrações de 0,001 mol $L^{-1}$ (E0,001), 0,05 mol $L^{-1}$ (E0,05) e 0,1 mol $L^{-1}$ (E0,1), ambos sob agitação eletromagnética, bem como duas condições sem agitação, onde, EB-S/A (efluente bruto sem sal e sem agitação) e E0,1-S/A (com 0,1 mol $L^{-1}$ de $Na_2SO_4$, também sem agitação), antes e após o tratamento por FEC utilizando o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, por 2h.....81

**Figura 33** – Resultados de DQO. As medições foram conduzidas nas mesmas sete condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 horas de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento.....84

**Figura 34** – Resultados de NPOC. As medições foram conduzidas nas mesmas sete condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 horas de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento.....86

**Figura 35** – Resultados de Turbidez . As medições foram conduzidas nas mesmas sete condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 horas de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento. (NTU - Nephelometric Turbidity Units).....88

**Figura 36** – Espectro na região do UV/Vis das amostras de EBruto (efluente bruto) como branco, 0,8 V, 1,0 V, 1,2 V e 1,4 V, utilizando a condição eletrolítica otimizada na seção anterior, que foi efluente bruto sem sal e sem agitação. Antes e após o tratamento por FEC utilizando o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, por 2h.....90

**Figura 37** – Resultados de DQO. As medições foram conduzidas nas mesmas 5 condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 horas de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento...92

**Figura 38** – Resultados de NPOC. As medições foram conduzidas nas mesmas sete condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 horas de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento.....93

**Figura 39** – Resultados de Turbidez . As medições foram conduzidas nas mesmas sete condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 horas de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento. (NTU - Nephelometric Turbidity Units).....95

**Figura 40** – Espectro na região do UV/Vis das amostras de EBruto (efluente bruto) como branco, 1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24 horas, utilizando a condição eletrolítica e o potencial aplicado, otimizados nas seções anteriores, que foi o efluente bruto sem sal e sem agitação e 1V. Antes e após o tratamento por FEC utilizando o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$.....97

**Figura 41** – Resultados de DQO. As medições foram conduzidas nas mesmas 8 condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, variando as horas de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento...99

**Figura 42** – Resultados de NPOC. As medições foram conduzidas nas mesmas oito condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento.....101

**Figura 43** – Resultados de Turbidez. As medições foram conduzidas nas mesmas 8 condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento. (NTU - Nephelometric Turbidity Units).....103

**Figura 44** – Resultados de DQO. As medições foram conduzidas nos diferentes modos de ação, fotólise (F), fotocatálise (FC), eletrocatálise (EL) e fotoeletrocatálise (FEC) na degradação do efluente têxtil real, bem como a atuação isolada do semicondutor $WO_3$ frente à heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$.....105

**Figura 45** – Resultados de NPOC. As medições foram conduzidas nos diferentes modos de ação, fotólise (F), fotocatálise (FC), eletrocatálise (EL) e fotoeletrocatálise (FEC) na degradação do efluente têxtil real, bem como a atuação isolada do semicondutor $WO_3$ frente à heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$.....108

**Figura 46** – Resultados de Turbidez. As medições foram conduzidas nos diferentes modos de ação, fotólise (F), fotocatálise (FC), eletrocatálise (EL) e fotoeletrocatálise (FEC) na degradação do efluente têxtil real, bem como a atuação isolada do semicondutor $WO_3$ frente à heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$. (NTU - Nephelometric Turbidity Units).....110

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1** – Classificação dos corantes têxteis e suas aplicações funcionais.....16
**Tabela 2** – Valores padrão de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora.....21
**Tabela 3** – Vantagens e desvantagens de métodos utilizados na remoção de corantes têxteis.....22
**Tabela 4** – Lista de materiais e regente utilizados e suas especificações.....47
**Tabela 5** – Parâmetros físico-químicos do efluente real têxtil antes do tratamento por FEC (resultados de medidas em triplicata).....78
**Tabela 6** – Parâmetros físico-químicos do efluente real têxtil antes do tratamento por FEC (resultados de medidas em triplicata).....78
**Tabela 7** – Correlação entre as bandas de absorção UV-VIS e estruturas cromóforas em corantes têxteis.....82
**Tabela 8** – Valores padrão de DQO para lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora.....100

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---|---|
| ABIT | Associação Brasileira da Industria Têxtil |
| IEMI | Instituto de Estudos e Marketing industrial |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| SST | Sólidos Suspensos Totais |
| ODS | Objetivos de Desenvolvimento Sustentável |
| POAs | Processos Oxidativos Avançados |
| •OH | Radical Hidroxila |
| ENH | Eletrodo Padrão de Hidrogênio |
| $CO_2$ | Dióxido de Carbono |
| $H_2O$ | Água |
| $H_2O_2$ | Peróxido de Hidrogênio |
| FH | Fotocatálise Heterogênea |
| $TiO_2$ | Dióxido de Titânio |
| $H_2$ | Gás Hidrogênio |
| $O_2$ | Gás Oxigênio |
| $TiO_2$/Pt | Partículas de Platinas suportadas em Dióxido de Titânio |
| Xe | Xenônio |
| $e^-/h^+$ | Par elétron – lacuna |
| Ebg | Band Gap |
| $\bullet O_2^-$ | Superóxido |
| $Bi_2CrO_6$ | Cromato de Bismuto |
| $WO_3$ | Trióxido de Tungstênio |
| Eapp | Potencial de Polarização |
| BC | Banda de Condução |
| BV | Banda de Valência |
| FEC | Fotoeletrocatálise |
| EC | Processos Eletrocatalíticos |
| B$TiO_2$NTS | Nanotubos de $TiO_2$ dopados com Boro |
| Hg | Mercúrio |

| | |
|---|---|
| TOC | Carbono Orgânico Total |
| $Na_2SO_4$ | Sulfato de Sódio |
| $Bi_2WO_6$ | Tungstato de Bismuto |
| $Bi_2MoO_6$ | Molibdato de Bismuto |
| NsCuO | Nanoesferas de Dióxido de Cobre |
| $K_2SO_4$ | Sulfato de potássio |
| ATZ | Atrazina |
| $N_2$ | Nitrogênio |
| $NH_3$ | Amônia |
| $NtTiO_2AD$ | Nanotubos de Dióxido de Titânio autodopado |
| Ef | Energia de Fermi |
| SCL | space charge layer |
| Efb | Flat band potential |
| SMPD | Semiconductor Mediated Photo-Degradation |
| O | Oxigênio |
| V | Vanádio |
| OCP | Potencial de Circuito Aberto |
| BiVO4 | Vanadato de bismuto |
| CE | Condutividade Eletrica |
| DRX | Difração de Raio X |
| SSV | Sólidos Suspensos Voláteis |
| NPOC | Carbono Orgânico Não Purgável |
| DEX | Dexametasona |
| PDF | Powder Diffraction File |
| ICDD | International Centre for Diffraction Data |
| MEV-FEG | Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução |
| EDX | Energia Dispersiva de Raio X |
| DRS | Espectroscopia de Reflectância Difusa |
| EIS | Espectroscopia de Impedância Eletroquímica |

| | |
|---|---|
| SSF | Sólidos Suspensos Fixos |
| $W_{M1}$ | Metodologia 1 ($WO_3$) |
| $W_{\mathbf{M2\text{-}15}}$ | Metodologia 2 ($WO_3$) – 15min |
| $W_{\mathbf{M2\text{-}30}}$ | Metodologia 2 ($WO_3$) – 30min |
| EBruto | Efluente Bruto |
| EB-S/S | Efluente bruto sem adição de sal |
| EB-S/A | Efluente bruto sem sal e sem agitação |
| E0,001 | Adição de $Na_2SO_4$ nas concentrações de 0,001 mol $L^{-1}$ |
| E0,1 | Adição de $Na_2SO_4$ nas concentrações de 0,1 mol $L^{-1}$ |
| E0,05 | Adição de $Na_2SO_4$ nas concentrações de 0,05 mol $L^{-1}$ |
| E0,1-S/A | Adição de $Na_2SO_4$ nas concentrações de 0,1 mol $L^{-1}$, sem agitação. |
| F | Fotólise |
| FC | Fotocatálise |
| EL | Eletrocatálise |

**SUMÁRIO**

**1 INTRODUÇÃO ..... 15**
**1.1 INDÚSTRIA TÊXTIL ..... 15**
**1.1.1 PREOCUPAÇÃO AMBIENTAL COM RESÍDUOS PROVENIENTES DE INDÚSTRIA TÊXTIL ..... 18**
**1.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ..... 23**
**1.3 FUNDAMENTOS DA FOTOELETROCATÁLISE ..... 27**
**1.3.1 OXIDAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE CONTAMINANTES ..... 32**
**1.4 SEMICONDUTORES NANOPOROSOS DE W/$WO_3$ ..... 35**
**1.5 FOTOÂNODOS DE $BiVO_4$ ..... 41**
**2 OBJETIVOS ..... 46**
**3 MATERIAIS E MÉTODOS** ..... 47
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES ..... 47
3.1.1 Modificação do eletrodo de W/$WO_3$ via anodização eletroquímica ..... 47
***3.1.2 Eletrodeposição de Bi no filme de W/$WO_3$ ..... 48***
**3.1.3 PLASTIFICAÇÃO E CONVERSÃO TÉRMICA DE BI PARA $BiVO_4$ ..... 49**
*3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS ..... 50*
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E ÓPTICA DOS MATERIAIS ..... 50
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA ..... 51
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL PARA REMEDIAÇÃO ..... 51
3.3.1 SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS (SST) ..... 52
3.3.1.1 SÓLIDOS SUSPENSOS FIXOS E VOLÁTEIS (SSF E SSV) ..... 52
3.3.2 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) ..... 53
3.3.3 CARBONO ORGÂNICO NÃO PURGÁVEL (NPOC) ..... 54
3.4 DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DO EFLUENTE REAL TÊXTIL ..... 55
3.4.1 AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DO EFLUENTE REAL TÊXTIL ..... 56
**4 RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 57**
**4.1 MODIFICAÇÃO DO ELETRODO DE W/$WO_3$ VIA ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA ..... 57**
**4.1.1 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA ..... 58**

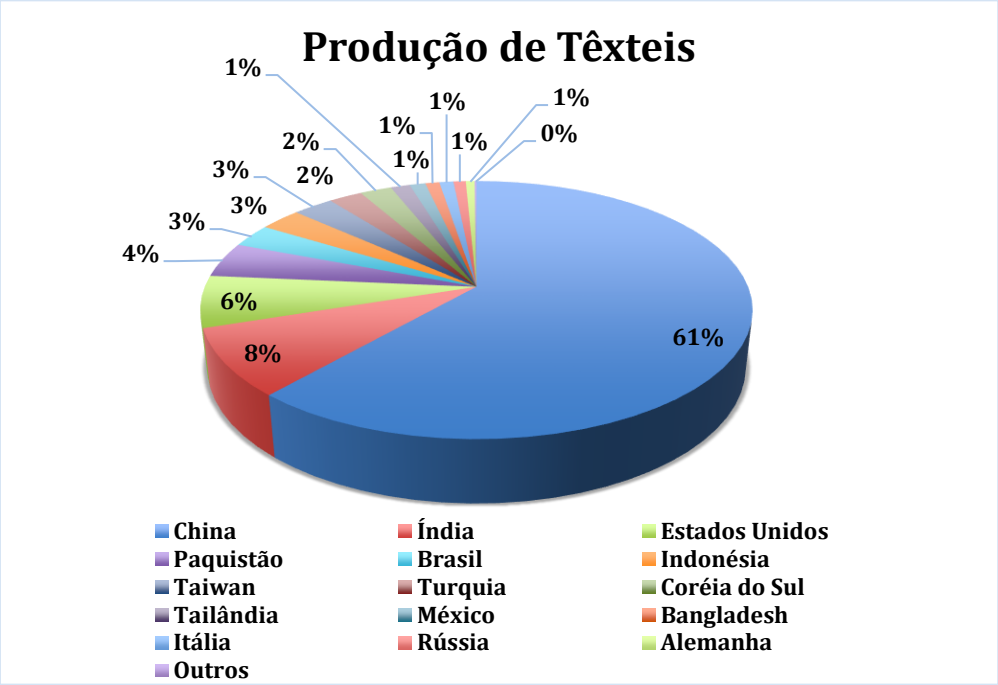
**4.1.2 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS .....62**
**4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO W/$WO_3$/$BIVO_4$ .....65**
**4.2.1 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....65**
**4.2.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS .....71**
**4.2.3 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS .....74**
**4.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL PARA REMEDIAÇÃO .....77**
**4.4 DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DO EFLUENTE REAL TÊXTIL 78**
**4.4.1 OTIMIZAÇÃO DO ELETRÓLITO NA FEC COM W/$WO_3$/$BIVO_4$ .....79**
**4.4.2 OTIMIZAÇÃO DO POTENCIAL APLICADO NA FEC COM W/$WO_3$/$BIVO_4$ ..89**
**4.4.3 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO NA FEC COM W/$WO_3$/$BIVO_4$ .....96**
**4.4.4 ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO INDIVIDUAL DO $WO_3$ E MODOS DE AÇÃO NO PROCESSO FEC COM W/$WO_3$/$BIVO_4$ .....104**
**5 CONCLUSÃO .....113**
**6 EXPERIMENTOS FUTUROS.....115**
REFERÊNCIAS .....116

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

Atualmente, o Brasil ocupa a 5° posição no ranking mundial dos produtores têxteis, atrás apenas da China, índia, Estados Unidos e Paquistão, respectivamente, como pode ser observado na Figura 1 (1,2). Em 2023, o faturamento da cadeia têxtil e de confecção alcançou R$ 203,9 bilhões, um crescimento em relação aos R$ 193,2 bilhões registrados em 2022 (1). O setor permanece como o segundo maior empregador da indústria de transformação, ficando atrás apenas do setor de alimentos (3).

**Figura 1** – Ranking mundial de produção têxtil




Fonte: Adaptado de ABIT (Associação Brasileira da Industria Têxtil) (2) e IEMI (Instituto de Estudos e Marketing industrial)(1)

Com autossuficiência na produção de algodão, em 2023 o Brasil produziu cerca de 2 milhões de toneladas de têxteis, representando aproximadamente 8,02 bilhões de peças, produzidas em 25,3 mil unidades formais espalhadas pelo país, somando cerca de 8 milhões de empregos, o que evidenciam a dimensão da indústria nacional (1)(3).

Além disso, o Brasil está entre os cinco maiores produtores e consumidores de denim do mundo e entre os quatro maiores produtores de malhas. Em 2023, a indústria têxtil representou 9,7% do total de trabalhadores da produção industrial e contribuiu com 4,4% do valor total da produção da indústria de transformação no país (1).

Neste segmento, dentre os produtos mais consumidos destacam-se os corantes têxteis, amplamente utilizados na indústria têxtil para conferir coloração permanente às fibras e tecidos. Os corantes têxteis podem ser classificados em naturais e sintéticos, sendo os sintéticos os mais utilizados devido à sua durabilidade e resistência (4,5).

O processo de tingimento envolve diversas etapas, incluindo a preparação do tecido, a fixação do corante e o tratamento final, como é demonstrado na Tabela 1. A fixação ocorre por meio de reações químicas ou pela insolubilização do corante na fibra, garantindo maior estabilidade da coloração (4). Essas classes de compostos, que são especialmente danosas ao meio ambiente e à saúde humana, estão presentes não só nos efluentes líquidos das indústrias de cosméticos, mas também nos efluentes resultantes do tingimento de salões de beleza e domésticos (4,5).

**Tabela 1** - Classificação dos corantes têxteis e suas aplicações funcionais.

| Tipos | Principais substratos | Método de aplicação | Estruturas predominantes |
|---|---|---|---|
| Ácido | Nylon, lã, papel, tintas e couro | Banhos de neutro à ácidos | Azo, Antraquinona, Trifenilmetano, Azina, Xanteno, Nitro e Nitroso |
| Azoicos | Algodão, rayon, acetato de celulose e poliéster | Tingimento com sal diazônio estabilizante | Heteroátomos de nitrogênio formando duplas ligações entre si na estrutura |
| Básico | Nylon modificado, poliéster e tintas | Aplicados em banhos ácidos | Cianina, Hemicianina, Diazahemicianina, Difenilmetano, Driarilmetano, Azo, Xanteno, Acridina, Oxazina e Antraquinona |
| Branqueadores | Aplicado a todas as fibras | Estes corantes são aplicados na forma de dispersão ou suspensão | estilbenzenos, cumarina, naftalamidas, pirazol, moléculas com grupos carboxílicos, azometino (- |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | | N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos |
| Direto | Algodão, rayon, papel, nylon e couro | Banhos de pH neutro a ligeiramente alcalinos | Azo, Ftalocianina, Estilbeno e Oxazina |
| Disperso | Poliéster, poliamida, acetato, acrílico e plásticos | Dispersos em meio aquoso, obtidos por efeitos térmicos e pressão | Azo, Antraquinona, Estireno, Nitro, e Benzodifuranona |
| Cuba (Vat ) | Algodão, rayon, lã | Quando os corantes são insolúveis em água, serão solubilizados reduzindo com $NaHSO_3$ e então expulso para a fibra e reoxidado | Antraquinona e Anil |
| Enxofre | Fibras celulósicas | Aplicados após passar por um banho de ditionito. Após esse banho esses compostos são reoxidados sobre a fibra devido ao contato com o ar. | Macromoleculares com pontes de polissulfetos (- Sn - ) |
| Pré-metalizados | Fibras proteicas e poliamida. Lã, couro | Interação entre o metal e os pares de elétrons livres presentes em alguns agrupamentos funcionais | Azo e antraquinona |
| Reativos | Algodão, lã, silk, e nylon | Sítios reativos do corante reagem com grupo funcionais sobre as fibras, formando ligações covalentes | Azo, Antraquinona, Ftalocianina e Oxazina |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | sob influência de calor e pH | |

Fonte: Adaptado de Zanoni et al. (4).

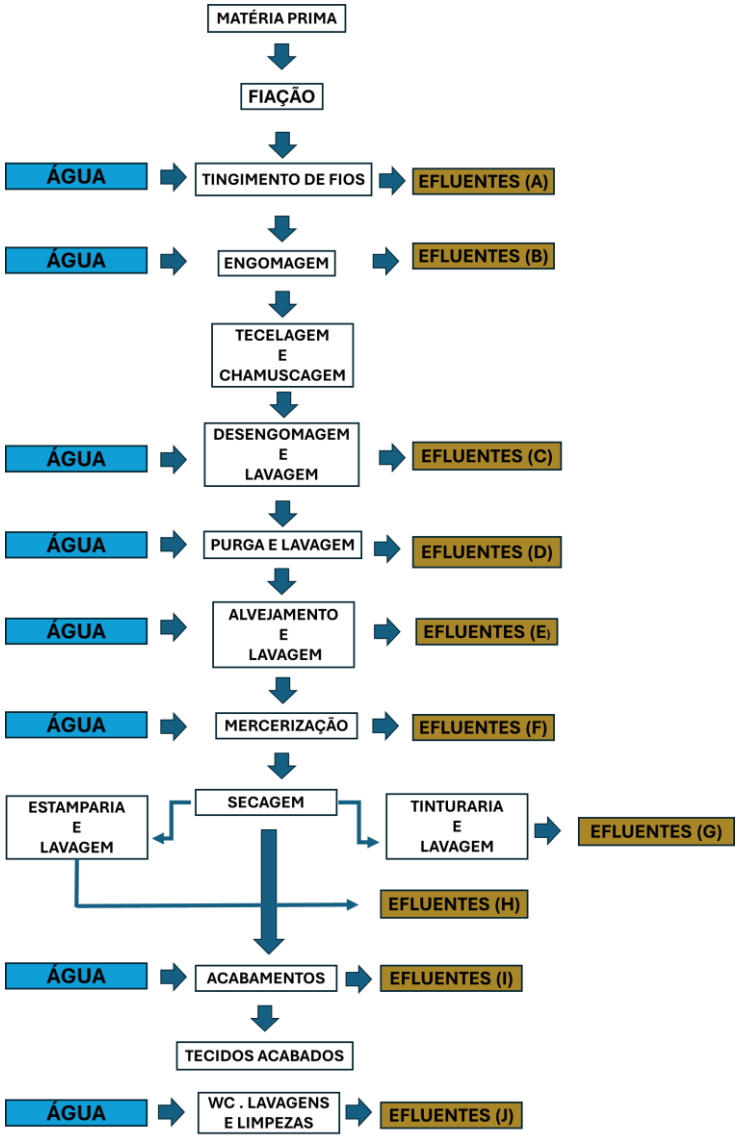
As substâncias químicas desempenham um papel essencial na vida cotidiana, abrangendo aproximadamente onze milhões de compostos sintéticos, dos quais cerca de três mil são produzidos em larga escala (5,6). Essa ampla utilização resulta na liberação de uma quantidade significativa de poluentes com potencial tóxico no meio ambiente. A produção industrial e o consumo desses compostos exercem uma influência substancial sobre a economia global, impulsionando empregos e o comércio internacional (2,3). Entretanto, apesar dos benefícios associados a esses produtos, há uma preocupação crescente quanto à sua presença em ambientes aquáticos. Estudos indicam que alguns desses poluentes podem estar relacionados ao aumento da incidência de câncer, má formações congênitas, desordens neurológicas e hormonais, dentre outras. Além disso, sua dispersão no meio ambiente pode comprometer ecossistemas, contaminando recursos hídricos e alimentos, o que reforça a necessidade de estratégias eficazes para minimizar esses impactos (6,7).

### 1.1.1 Preocupação ambiental com resíduos provenientes de indústria têxtil

Supõe-se que uma parcela significativa dos rejeitos químicos presentes no meio ambiente provém da indústria têxtil (8). Esse cenário decorre, em grande medida, da insuficiência de investimentos no tratamento adequado de efluentes industriais. Muitas empresas optam por estratégias de minimização de custos, cumprindo apenas os requisitos mínimos estabelecidos por órgãos reguladores, o que resulta na liberação de substâncias potencialmente tóxicas nos corpos d'água (9).

Esse setor industrial está entre os maiores consumidores de água em comparação com outros segmentos produtivos. O maior volume de consumo ocorre nas etapas de tinturaria e acabamento, onde são gerados aproximadamente 125 a 150 litros de efluente para cada quilo de tecido produzido (10), a Figura 2 mostra a utilização de água nas etapas do processamento têxtil, a geração de efluentes e sua caracterização.

**Figura 2** – Utilização de água nas etapas do processo têxtil




Fonte: Adaptado de Nunes et al. (11)

Sendo quem observa-se em (A) DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio) altas, muitos sólidos e pH de neutro a alcalino; em (B) e (C) pH neutro, temperatura, DBO/DQO e teor de sólidos totais elevados; em (D) temperatura elevada e altos teores de DBO/DQO, alcalinidade e teor de sólidos totais; em (E) DBO/DQO elevada; pH alcalino e muitos sólidos; em (F) DBO baixa, DQO alta, pH fortemente alcalino e poucos sólidos, em (G) pH neutro a alcalino, muitos sólidos e alta DBO/DQO; em (H) elevada DBO/DQO, pH alcalino; em (I) elevada DBO/DQO e pH alcalino e; em (J) DBO baixa, DQO alta, sólidos e pH alcalino (11).

Do ponto de vista ambiental, a etapa de tingimento é a que apresenta maior preocupação, devido à diversidade e complexidade dos produtos químicos utilizados no processo, que podem impactar negativamente os ecossistemas aquáticos se não forem tratados adequadamente (11).

Os efluentes provenientes das indústrias têxteis apresentam alta concentração de compostos orgânicos, incluindo uma ampla diversidade de corantes sintéticos, que dão ao resíduo uma forte coloração, a característica mais notória no efluente têxtil, aditivos químicos, metais pesados e outros derivados, cuja composição pode variar sazonalmente (9,12). Entre os diversos produtos químicos utilizados, os corantes se destacam devido ao seu elevado potencial de poluição ambiental (4). A DBO em efluentes de tingimento geralmente varia na faixa de 200 mg/L a 3.000 mg/L, enquanto a DQO varia entre 500 mg/L e 5.000 mg/L, os sólidos suspensos, por sua vez, costumam situar-se entre 50 mg/L e 500 mg/L, e o pH varia de 4 a 12 (10,11,13). Quando não tratados adequadamente antes do descarte, esses compostos podem alcançar estações de tratamento de água e comprometer a qualidade dos recursos hídricos (9).

Silva et al., (13) relata que, nesta discussão sobre corantes, destacam-se os corantes sintéticos, que são encontrados no meio ambiente por serem os mais utilizados, e prejudicam a fotossíntese. Esses compostos apresentam grupamentos aromáticos complexos com significativa diversidade estrutural, sendo capazes de esgotar o oxigênio dissolvido, alterar a demanda bioquímica de oxigênio e causar toxicidade para a flora, a fauna e para os seres humanos. Isso ocorre devido à quebra anaeróbica das ligações azo de suas moléculas, gerando aminas aromáticas, que são muito tóxicas, cancerígenas e mutagênicas (5,10).

A legislação ambiental exige que os despejos industriais sejam tratados de modo a atender aos padrões de qualidade estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 (14). No âmbito nacional a Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011 que “Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA” (15). Os parâmetros estabelecidos por esta resolução são pH, temperatura, óleos e graxas, materiais sedimentáveis e DBO/DQO.

No estado de São Paulo, o Decreto nº 8468/76 define parâmetros ainda mais restritivos para o controle da poluição hídrica, reforçando a necessidade de práticas

eficazes de gestão de efluentes na indústria têxtil (16). Além da Deliberação Normativa Conjunta COPAM-CERH/MG n° 8, de 21 de novembro de 2022, que “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências” (17). Os efluentes de qualquer fonte poluidora podem ser lançados de forma direta no corpo receptor, desde que siga os padrões definidos na Resolução CONAMA n° 430/2011 e na Deliberação Normativa COPAM-CERH n° 8, os valores padrões estão apresentados na tabela 2.

**Tabela 2 -** Valores padrão de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora.

| Parâmetro | CONAMA n° 430/2011 - Art. 16 | COPAM-CERH n°8 - Art. 32 |
|---|---|---|
| pH | Entre 5,0 – 9,0 | Entre 5,0 - 9,0 |
| Temperatura | Inferior a 40°C | Inferior a 40°C |
| Materiais sedimentáveis | Até 1 mL/L | Até 1 mL/L |
| DBO | Remoção mínima de 60,0% | Até 60 mg/L ou eficiência de redução de no mínimo 85,0% e média anual igual ou superior a 90,0% |
| DQO | Até 200 mg/L ou, se tratar de efluentes de indústria têxtil, o padrão será de 250 mg/L | Até 180 mg/L ou, se tratar de efluentes de indústria têxtil, o padrão será de 250 mg/L |
| Sólidos Suspensos Totais (SST) | Até 120 mg/L | Até 100 mg/L |

Fonte: Adaptados de CONAMA (15) e COPAM-CERH (17).

A indústria têxtil está diretamente ligada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030, que visam incentivar práticas mais responsáveis e sustentáveis (18). O setor enfrenta desafios significativos, como o elevado consumo de água e a geração de efluentes contaminados, impactando diretamente os recursos hídricos e o saneamento (ODS 6). Para minimizar esses efeitos, a implementação de tecnologias que otimizem o uso da água e aprimorem o tratamento de efluentes é essencial (10,19,20).

Além disso, apresenta uma alta geração de resíduos, relacionado ao uso ineficiente de recursos naturais (ODS 12). A adoção de práticas de economia circular,

como a reciclagem de materiais e a utilização de matérias-primas sustentáveis, desempenha um papel essencial na promoção de uma produção e um consumo mais responsáveis. Essas estratégias contribuem para a redução do impacto ambiental e para a otimização dos processos industriais, tornando o setor mais eficiente e alinhado com princípios de sustentabilidade (2,19,20).

Devido à sua importância para a sociedade, diversos métodos têm sido empregados globalmente para o tratamento dos efluentes têxteis, incluindo ozonização, biodegradação e métodos físicos. A Tabela 3 apresenta as vantagens e desvantagens de cada um desses métodos na remoção de corantes têxteis.

**Tabela 3 -** Vantagens e desvantagens de métodos utilizados na remoção de corantes têxteis.

| Método | Vantagem | Desvantagem |
|---|---|---|
| Reagente Fenton | Descoloração eficiente de corantes solúveis e insolúveis | Geração de lodo |
| Ozonização | Aplicado no estado gasoso; não há alteração de volume | Meia-vida curta (20 min) |
| Fotoquímico | Não produz lodo | Forma subproduto |
| Destruição Eletroquímica | Compostos da decomposição química não são perigosos | Custo alto de eletricidade |
| Filtração membranas | Remove a maioria dos tipos de corantes | Produção concentrada de lodo |
| Irradiação | Oxidação eficiente em escala laboratorial | Requer muito $O_2$ dissolvido |
| Coagulação eletrolítica | Eficiente economicamente | Produção grande de lodo |
| Troca Iônica | Regeneração: não há perda de adsorvente | Não é eficiente para todos |

Fonte: Adaptados de Oliveira et al. (21)

O tratamento de efluentes têxteis apresenta desafios significativos devido à complexidade e variabilidade de sua composição química. A presença de corantes sintéticos, metais pesados e outros compostos orgânicos dificulta a remoção eficiente desses contaminantes (9,12). Métodos convencionais, como adsorção e

coagulação/floculação, nem sempre garantem a eliminação completa das substâncias nocivas, podendo gerar resíduos secundários que requerem tratamento adicional (10,21). Além disso, o alto consumo de água na indústria têxtil reforça a necessidade de soluções sustentáveis e economicamente viáveis (10). O desenvolvimento de tecnologias alternativas, como processos oxidativos avançados (POAs), é essencial para minimizar os impactos ambientais e garantir uma gestão mais eficiente dos efluentes.

## 1.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O tratamento de efluentes industriais continua sendo um grande desafio devido à complexidade dos resíduos gerados. Entre as técnicas convencionais, destacam-se a adsorção em matrizes sólidas (22), a incineração (23) e o tratamento biológico(24). No entanto, cada uma dessas abordagens apresenta limitações significativas, como, a transferência apenas dos contaminantes de fase, sem a degradação efetiva (22), a formação de compostos tóxicos, como dioxinas e furanos, devido à combustão incompleta (23), e longos períodos de tratamento, podendo também gerar lodo contaminado, que demanda tratamento adicional (24).

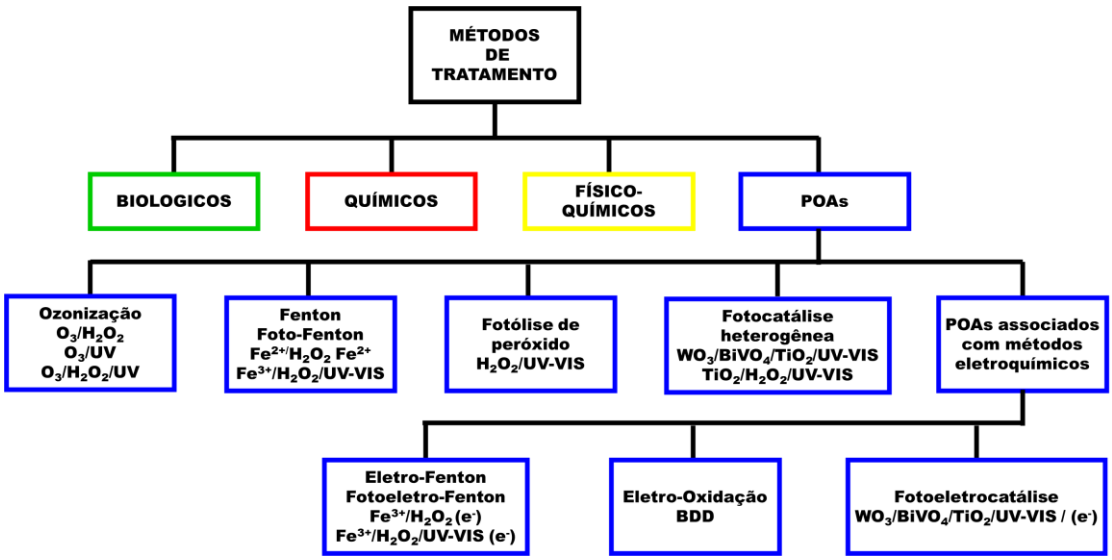
Dessa forma, é essencial desenvolver métodos mais eficientes que promovam a degradação completa dos poluentes, evitando a formação de subprodutos recalcitrantes e potencialmente mais tóxicos (25). A busca por soluções inovadoras e sustentáveis no tratamento de efluentes industriais é fundamental para mitigar impactos ambientais e garantir maior eficiência nos processos (26).

Como alternativa aos métodos convencionais de tratamento, os POAs vêm ganhando destaque na literatura (27–32). Esses processos se caracterizam pela geração de radicais hidroxila (•OH) altamente reativos (E° = 2,8 V vs eletrodo padrão de hidrogênio/ENH), que podem ser obtidos por meio de reações fotocatalisadas ou catalisadas quimicamente, promovendo a mineralização de poluentes orgânicos presentes na água, no ar e no solo, convertendo-os em substâncias não tóxicas, como dióxido de carbono ($CO_2$) e água ($H_2O$) (33–35).

A oxidação química ocorre pela remoção de elétrons de uma substância, elevando seu estado de oxidação (36). Embora reações com oxidantes, como peróxido de hidrogênio ($H_2O_2$) e ozônio ($O_3$) sejam favorecidas termodinamicamente,

elas podem apresentar baixa velocidade cinética (37). No entanto, a presença de radicais altamente reativos, como o •OH, aumenta significativamente as taxas de reação, tornando-as mais eficientes em comparação com outros agentes oxidantes, como o $H_2O_2$ (38–40). A geração desses radicais •OH é essencial para o sucesso dos POAs e pode ocorrer, por exemplo, por meio da oxidação da água na superfície de um semicondutor fotoexcitado, mecanismo que desempenha um papel crucial na degradação de poluentes persistentes (38). Vários processos podem ser capazes de gerar os radicais •OH e estão resumidos na Figura 3.

**Figura 3 –** Processos capazes de gerar os radicais •OH




Fonte: Adaptado de Silva et al.(13)

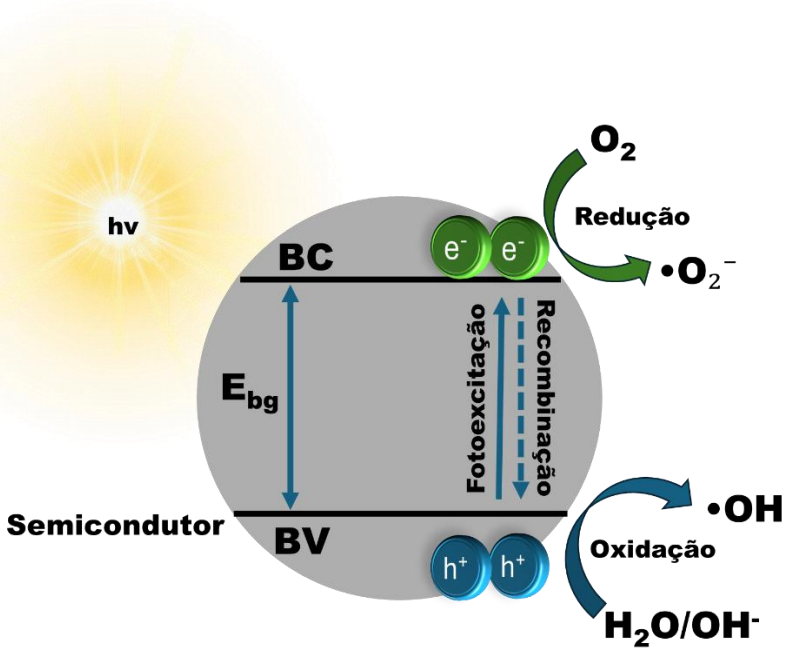
Dentre os diversos métodos baseados em POAs, a fotocatálise heterogênea (FH) merece notoriedade. A FH vem sendo explorada desde a década de 1970 (41–43). Fujishima e Honda (41), descrevem a oxidação da água em uma suspensão de dióxido de titânio ($TiO_2$) numa célula fotoeletroquímica, promovendo a geração de gás hidrogênio ($H_2$) e oxigênio ($O_2$), acontecendo um aumento importante na investigação dedicada à compreensão dos processos fotocatalíticos que envolvem a oxidação da água e todos os íons inorgânicos. Matsunaga et al. (43) realizaram uma investigação cuja qual consistiu em desinfecção fotoquímica utilizando partículas de platina suportadas com dióxido de titânio, $TiO_2$/Pt.

O termo fotocatalisador resulta da combinação das palavras foto, associada ao fóton, e catálise, fenômeno que modifica a velocidade de uma reação química. Esses

materiais são capazes de acelerar ou direcionar processos químicos quando expostos à radiação luminosa, caracterizando o fenômeno da fotocatálise (44). Esse processo físico-químico utiliza luz e um material semicondutor para induzir reações, sendo o semicondutor irradiado o agente responsável pela catálise. Dessa forma, os fotocatalisadores possuem propriedades semicondutoras essenciais para sua funcionalidade (45).

Na fotocatálise, semicondutores irradiados por fontes de luz, como lâmpadas UV, de xenônio (Xe) ou luz solar, podem gerar éxcitons, que são pares elétron/lacuna ($e^-/h^+$) (44,46). Essa formação ocorre quando a energia incidente excede o band gap ($E_{bg}$) do material, possibilitando a produção de espécies altamente oxidantes, como •OH e superóxidos ($•O_2^-$)(46). Esses radicais possuem elevado potencial de oxidação, permitindo a degradação de moléculas orgânicas em $CO_2$ e $H_2O$, tornando o processo fotocatalítico uma alternativa eficiente para o tratamento de contaminantes(46). O mecanismo geral de formação dos portadores de carga (e−/h+) em um semicondutor através do processo fotocatalítico pode ser observado na Figura 4.

**Figura 4 -** Mecanismo da reação fotocatalítica




Fonte: Adaptado de Bessegato et al (47)

Quando os elétrons de um semicondutor absorvem energia de fótons, ocorre a formação de $e^-/h^+$, essenciais para reações fotocatalíticas. No entanto, pode ocorrer

o processo de recombinação dessas cargas, que acaba por competir com sua participação nas reações químicas, reduzindo a eficiência do sistema (47). Dessa forma, a eficácia da fotocatálise depende da separação eficiente dos portadores de carga, garantindo que os elétrons e lacunas permaneçam disponíveis para promover transformações químicas desejadas no material (44,47).

Na literatura diversos tipos de materiais semicondutores são empregados na fotocatálise, tanto semicondutores que absorvem radiação na região visível do espectro eletromagnético, como por exemplo, os semicondutores de bismuto ($Bi_2CrO_6$, $BiVO_4$, $BiWO_6$, etc) (48–51), bem como materiais que podem absorver na região ultravioleta, como $TiO_2$,$WO_3$, ZnO, $ZrO_2$, dentre outros (36,52–55).

Li et al.(48), utilizou um semicondutor de cromato de bismuto ($Bi_2CrO_6$), sob luz solar, destacando sua alta responsividade à luz visível. Comparado também aos fotocatalisadores de tungstato de bismuto ($Bi_2WO_6$) e molibdato de bismuto ($Bi_2MoO_6$), onde demonstrou vantagens significativas, como uma banda proibida mais estreita (2,00 eV) e uma absorção mais ampla no espectro solar (até 622 nm). No entanto, seu principal desafio foi a alta taxa de recombinação dos portadores de carga fotogerados, com tempo de vida das cargas de 0,660 ns, o que pode limitar sua eficiência na fotocatálise.

Souza et al. (54) investigaram o uso de eletrodos nanoporosos de trióxido de tungstênio ($W/WO_3$) para o tratamento de água utilizada em hemodiálise, explorando sua capacidade fotocatalítica sob irradiação UV/Vis e aplicação de baixo potencial de polarização (Eapp = 1,0 V). A técnica apresentou eficiência na inativação do patógeno C. parapsilosis em 1 minuto e na degradação de quase 40% dos subprodutos gerados em 120 minutos.

Dessa forma, apesar do processo fotocatalítico poder ser empregado para a degradação de compostos em águas residuais, a fotocatálise apresenta algumas limitações como, baixa eficiência na transferência de fótons e massa (47). Podendo ocorrer a diminuição dos sítios ativos do semicondutor, devido a adsorção de espécies ou gases dissolvidos no sistema reacional (56). Além disso, pode ocorrer a rápida recombinação dos pares elétron/lacuna fotogerados, uma vez que o elétron excitado para a banda de condução (BC) não possui estabilidade para permanecer neste estado por longos períodos (44,56). O retorno do elétron para a banda de valência (BV) pode ocorrer mesmo após a formação do radical hidroxila (56). Outro ponto a salientar é que os elétrons fotogerados ($e^-$) podem reencontrar as lacunas ($h^+$) e se

recombinar. Este processo de recombinação entre os portadores de cargas impede que a energia seja utilizada eficientemente, resultando na dissipação da energia interna na forma de calor e diminuindo a eficiência do material (47,56).

Seguindo esse contexto, uma alternativa encontrada para contornar algumas dessas dificuldades da fotocatálise e aumentar a eficiência dos processos fotocatalíticos é a fotoeletrocatálise (FEC) (47). A FEC faz a combinação dos processos eletrocatalíticos (EC) e fotocatalíticos, onde, a partir dessa combinação e possível aproveitar a sinergia dos dois processos, como alta capacidade catalítica, geração de elétron como reagente, sem a formação de subprodutos poluentes, aplicável em pequenos volumes e mineralização de compostos orgânicos considerados potencialmente contaminantes (26,57). Baseando-se no uso de um semicondutor irradiado por luz, de energia igual ou maior do que seu Ebg, simultaneamente polarizado por um potencial eletroquímico (38,57). A discussão é descrita na seção a seguir.

## 1.3 FUNDAMENTOS DA FOTOELETROCATÁLISE

Atualmente, a FEC é uma técnica com princípios consolidados e tem sido aplicada com sucesso em várias vertentes, como na oxidação de compostos orgânicos (39,52,58), redução de íons inorgânicos (59,60), inativação de micro-organismos (54,61), redução de $CO_2$ (36,62,63), e produção de eletricidade e hidrogênio (64,65).

Bessegato et al (52), avaliaram a eficiência de nanotubos de $TiO_2$ dopados com boro (B–$TiO_2$ NTs) por FEC sob irradiação UV/visível com lâmpada de mercúrio (Hg). O eletrodo contendo 280 ppm de boro apresentou a melhor performance na degradação do corante Acid Yellow 1, com 100% de descoloração e remoção de até 95% do carbono orgânico total (TOC) após 120 minutos de tratamento sob Eapp = +1,2V em solução de sulfato de sódio ($Na_2SO_4$) 0,01 mol $L^{-1}$ a pH 2. Os resultados indicam que a FEC é um método eficiente para a remoção de contaminantes orgânicos, destacando a dopagem com boro como estratégia para otimizar a atividade catalítica do $TiO_2$.

Paschoal et al. (60) investigaram a FEC aplicada ao tratamento do corante ácido Vermelho Ácido 151, avaliando simultaneamente a degradação do surfactante Tamol® e a redução de Cr(VI) para Cr(III). A melhor condição experimental foi obtida com pH 2,0, em solução de $Na_2SO_4$ 0,1 mol $L^{-1}$, utilizando um ânodo nanoporoso de

$Ti/TiO_2$ polarizado a +1,0 V sob irradiação UV com lâmpada de Hg. O processo garantiu 100% de descoloração, além de uma redução de 98–100% de Cr(VI) e 95% do TOC. Reforçando o potencial da fotoeletrocatálise para o tratamento eficaz de contaminantes orgânicos e redução de íons inorgânicos na água.

Brugnera et al. (61) aplicaram a FEC para inativação de micobactérias resistentes ao tratamento convencional da água, utilizando um fotoânodo $Ti/TiO_2$-Ag sob irradiação UV com lâmpada Hg. Para uma população de $5 \times 10^{-3}$ UFC $mL^{-1}$, alcançaram 99,9% e 99,8% de inativação de Mycobacterium kansasii e Mycobacterium avium, respectivamente, com constantes de velocidade de $6,2 \times 10^{-3}$ e $4,2 \times 10^{-3}$ $min^{-1}$ após 240 minutos. Em comparação aos métodos fotolítico e fotocatalítico, o fotoânodo $Ti/TiO_2$-Ag demonstrou inativação total das micobactérias em apenas 3 minutos para uma população de $7,5 \times 10^4$ UFC $mL^{-1}$, apresentando uma taxa de degradação 1,5 vezes superior ao ânodo $Ti/TiO_2$. Confirmando a eficiência da fotoeletrocatálise como um método promissor para descontaminação microbiológica da água.

Brito et al. (62) investigaram a redução fotoeletrocatalítica de $CO_2$ a metanol, utilizando um semicondutor de junção pn formado por nanoesferas de CuO (NsCuO) depositadas em $NtTiO_2$. O material apresentou menor resistência à transferência de carga, menor potencial de banda plana e maior absorção óptica, favorecendo a conversão seletiva de $CO_2$ em metanol sob potencial de +0,2 V e irradiação UV-vis com lâmpada Hg, em eletrólito de sulfato de potássio ($K_2SO_4$) 0,1 mol $L^{-1}$ a pH 8, atingindo 57% de eficiência faradaica. O estudo propõe um modelo de heterojunção para a redução de $CO_2$, contribuindo para o avanço na compreensão dos mecanismos de conversão fotoeletrocatalítica.

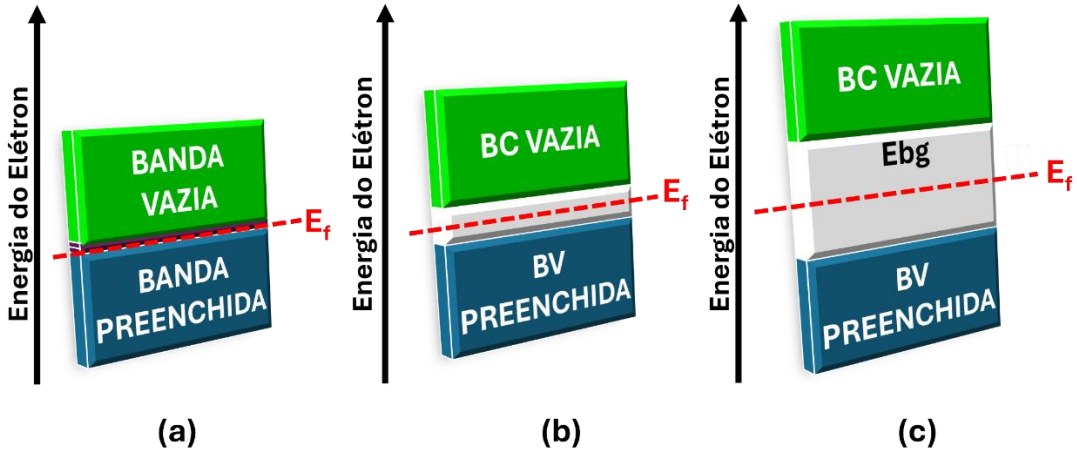
Carvalho et al. (64), investigaram um sistema híbrido fotoeletrocatalítico / eletrocatalítico para a oxidação do herbicida atrazina (ATZ) e a redução de nitrogênio ($N_2$) a amônia ($NH_3$), utilizando um fotoânodo de nanotubos de $TiO_2$ autodopado ($NtTiO_2$-AD) e um cátodo de $NtTiO_2/MoS_2$. O processo foi realizado sob irradiação UV com lâmpada Xe, alcançando 94% de fotoeletroxidação da ATZ em 2 horas e a produção de 0,31 µmol $h^{-1}$ $cm^{-2}$ de $NH_3$ no compartimento catódico saturado com $N_2$. A autodopagem dos nanotubos de $TiO_2$ por polarização catódica melhorou significativamente sua atividade fotoeletrocatalítica, enquanto a deposição de $MoS_2$ por cronoamperometria favoreceu a redução de $N_2$. A eficiência da síntese de $NH_3$ foi

maior quando a concentração de ATZ foi reduzida, demonstrando o potencial da fotoeletrocatálise para integrar tratamento de contaminantes orgânicos e geração de compostos energéticos em um sistema único.

A FEC é uma área que envolve conhecimentos diversos, desde ciência dos materiais, física de estado sólido, óptica a eletroquímica (57). Ao polarizar um eletrodo fabricado com um material semicondutor, é possível fazer com que os elétrons fotogerados fluam para o contra eletrodo através de um circuito externo, o que resulta em uma separação mais eficiente dos elétrons, das lacunas. Isto melhora significativamente a eficiência na geração de espécies reativas •OH pelo processo de fotocatálise e ajudando na remoção e mineralização de contaminantes persistentes (38).

Esses eletrodos podem ser classificados em três categorias principais, conforme sua capacidade de conduzir corrente elétrica: condutores, semicondutores e isolantes, como é demonstrado na Figura 5 (66). Os condutores (a), apresentam elevada condutividade elétrica, enquanto os isolantes (c), possuem valores extremamente baixos. Já os semicondutores (b), possuem condutividade intermediária e podem ser utilizados em processos de fotocatálise heterogênea (67,68). As propriedades elétricas desses materiais estão diretamente relacionadas à estrutura de banda eletrônica, que corresponde à organização das bandas de energia mais externas e à distribuição dos elétrons nesses níveis. Essa configuração determina o comportamento elétrico e a capacidade do material de participar de reações fotoinduzidas (66–68).

**Figura 5** - Estruturas possíveis de bandas eletrônicas nos eletrodos: (a) condutores; (b) semicondutores; (c) isolantes. Sendo $E_f$ (energia de Fermi), a energia equivalente ao estado necessário mais elevado a temperatura de 0 K, e Ebg (band gap), a diferença de energia entre a BV e BC de um material.




Fonte: Adaptado de Ferreira et al. (68)

Em semicondutores, os orbitais atômicos estão dispostos de maneira próxima onde suas sobreposições resultam na formação de regiões quase contínuas de energia, e são conhecidas como bandas eletrônicas (68). Como consequência, esses materiais apresentam duas bandas separadas por uma região de energia proibida, o Ebg (38). A 0 K, um semicondutor atua como isolante, pois sua BV, que é correspondente ao menor nível de energia, encontra-se totalmente preenchida, enquanto a BC, que é o nível de energia mais alto, permanece vazia (38,68). Um parâmetro fundamental para caracterizar semicondutores é o nível de Fermi ($E_F$), definido termodinamicamente como o potencial eletroquímico dos elétrons dentro do sólido. Estatisticamente, o nível de Fermi representa a energia na qual a probabilidade de existência de um elétron é 50% (56). Para que um semicondutor se torne condutor, é necessária a criação de portadores de carga, geralmente por meio de fotoexcitação. Quando a superfície do material é irradiada com luz cuja energia excede seu band gap ($hv \geq Ebg$), ocorre a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron/lacuna ($e^-/h^+$), um processo fundamental para sua aplicabilidade em dispositivos eletrônicos e fotocatalíticos (38,56,68). Como é demonstrado na equação 1.

$$WO_3 + hv \rightarrow WO_3\ (e^- + h^+) \qquad (1)$$

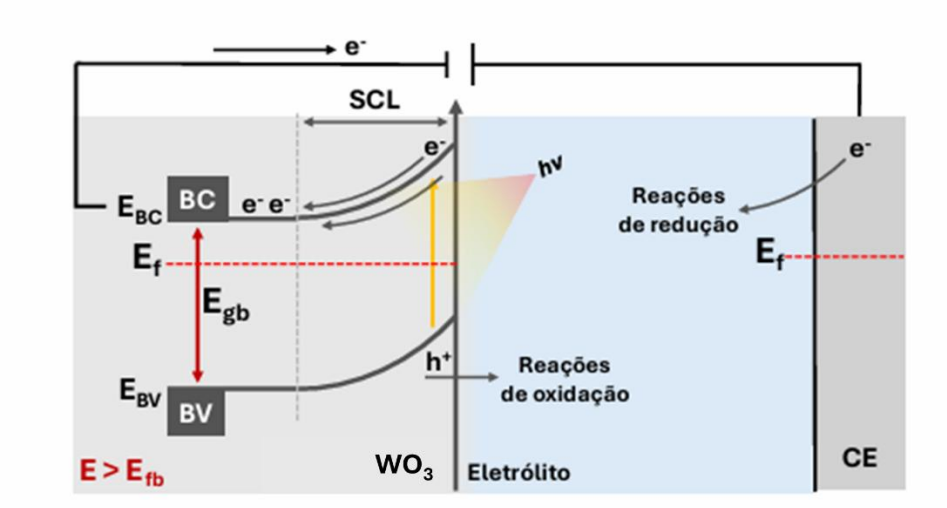
A aplicação dessas espécies em reações químicas enfrenta desafios devido à baixa eficiência fotônica, resultado da elevada taxa de recombinação de pares $e^-/h^+$ (68). Para mitigar esse problema, diversas estratégias têm sido exploradas, incluindo o acoplamento de processos eletroquímicos e fotocatalíticos, que favorecem a separação eficiente das cargas (66,67).

A fotoeletrocatálise baseia-se na separação de pares $e^-/h^+$ fotogerados por meio de um gradiente de potencial, evitando sua recombinação prematura (56). Para isso, o semicondutor deve ser fixado sobre um substrato condutor, atuando como um fotoeletrodo capaz de promover reações fotoinduzidas (57). A compreensão dos fenômenos interfaciais na junção semicondutor/eletrólito é essencial para otimizar os processos fotoeletrocatalíticos e maximizar sua eficiência em aplicações ambientais e energéticas (32).

Quando um semicondutor entra em contato com um eletrólito, seu $E_F$ sofre uma alteração até alcançar o equilíbrio na interface. Dependendo desse potencial, pode-se formar uma região de curvatura da banda dentro do semicondutor, caracterizada pelo esgotamento de cargas majoritárias, denominada camada de carga espacial (SCL – space charge layer) (4,69–71). Há um ponto crítico chamado de potencial de banda plana (Efb – flat band potential), que corresponde à condição na qual não há formação da SCL, sendo marcado pela recombinação dos portadores de carga (32,38,47).

Quando o semicondutor é submetido a um potencial de polarização maior que Efb, a curvatura da SCL aumenta, promovendo um esgotamento das cargas majoritárias do material (71,72). Como resultado, a região da SCL será caracterizada pela ausência de elétrons em semicondutores tipo n e lacunas em semicondutores tipo p, influenciando diretamente o comportamento eletrônico do sistema (71). O $WO_3$ por exemplo, quando irradiado, as lacunas fotogeradas têm potencial de oxidação equivalente ao potencial da borda da banda de valência, permitindo a oxidação de moléculas como $H_2O/OH^-$ a radicais $^{\bullet}OH$ (45). Dessa forma é fundamental notar que quanto maior o entortamento das bandas e, consequentemente, a camada de depleção, mais rápida é a separação do par $e^-/h^+$, minimizando assim a recombinação de cargas (45,71). Como é demonstrado na Figura 6.

**Figura 6** - Representação das bandas um semicondutor do tipo n, como o $WO_3$, esquematizando o processo de fotoeletrocatálise, quando irradiado com hv ≥ Ebg e E>Ebp.




Fonte: Adaptado de Zanoni et al. (4)

Assim, considerando o alto poder oxidante dos radicais •OH, muitas aplicações da FEC têm sido desenvolvidas com o objetivo de oxidar completamente contaminantes orgânicos a $H_2O$ e $CO_2$ e íons inorgânicos (55,73,74). Isto se deve pelo fato de se poder combinar e aproveitar a sinergia dos dois processos, como alta capacidade catalítica, geração de elétron como reagente, sem a formação de subprodutos poluentes, aplicável em pequenos volumes e mineralização de compostos orgânicos considerados potencialmente contaminantes (4). A discussão é descrita na seção a seguir.

### 1.3.1 Oxidação fotoeletrocatalítica de contaminantes

Nos métodos fotovoltaicos, a geração de radicais •OH pode ocorrer por meio da fotoeletrólise da água, resultando também na formação do radical $•O_2^-$. Esse processo envolve um fotoanodo composto por um material semicondutor, capaz de mediar a fotoeletro-oxidação molecular (36,42). Esse mecanismo, denominado Semiconductor Mediated Photo-Degradation (SMPD), baseia-se na exposição do semicondutor a uma fonte luminosa, cuja energia é absorvida e promove a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução (75).

Durante esse fenômeno, os $e^-$ são gerados na BC, enquanto as $h^+$ surgem na superfície do semicondutor. A água adsorvida nessa superfície interage com as lacunas, desencadeando a produção de radicais •OH, conforme descrito na equação 2 (75).

$$H_2O + h^+ \rightarrow \bullet OH + H^+ \quad (2)$$

Em sistemas aerados, as moléculas de $O_2$ atuam como coletoras de elétrons da BC, levando à formação de radicais $\bullet O_2^-$, conforme descrito na equação 3 (64,75). Dessa forma, tanto os radicais oxigenados quanto o oxigênio molecular dissolvido no meio reacional são ativados na interface com a superfície do semicondutor.

$$O_2 + e^- \rightarrow \bullet O_2^- \quad (3)$$

Ao aplicar um determinado valor de potencial ao eletrodo, ocorre a ativação dos radicais •OH, que podem seguir dois caminhos distintos na oxidação da molécula de contaminantes, conforme representado nas equações 4 e 5 (32,47,75). No primeiro mecanismo, o radical •OH reage diretamente com o contaminante, originando uma espécie radicular intermediária (Contaminante•). No segundo, esse radical intermediário interage com $O_2$, culminando na formação do produto oxidado (32,47).

$$\text{Contaminante} + \bullet OH \rightarrow \text{Contaminante}\bullet + H_2O \quad (4)$$

$$\text{Contaminante}\bullet + O_2 \rightarrow \text{Produto oxidado quimicamente} \quad (5)$$

Os avanços na área de FEC estão fortemente associados ao progresso na área de ciência dos materiais, com ênfase especial nos nanomateriais. Essas estruturas unidimensionais altamente organizadas, podem ser utilizadas em diferentes formas, como nanotubos, nanofios, nanobastões e nanoporos, onde têm ganhado destaque, principalmente devido à elevada área superficial específica e às excelentes propriedades de condução eletrônica (32,56,66).

A utilização de fotocatalisadores com ampla área superficial favorece a eficiência do processo de FEC ao aumentar a quantidade de sítios ativos disponíveis para a geração de radicais •OH (47). Simultaneamente, o aprimoramento do transporte eletrônico contribui para o prolongamento da vida útil dos portadores de carga, reduzindo a taxa de recombinação dos pares $e^-/h^+$ (76). Ainda assim, um desafio persistente envolve o desenvolvimento de semicondutores estáveis e eficazes sob radiação solar. O $TiO_2$, por exemplo, requer radiação ultravioleta com comprimento de onda inferior a 390 nm, faixa que representa apenas cerca de 5% do espectro solar incidente na superfície terrestre (52,76).

O trióxido de tungstênio ($WO_3$) e o vanadato de bismuto ($BiVO_4$), por exemplo, são semicondutores que têm se destacado promissores em aplicações de fotoeletrocatálise sob radiação solar, tanto o $WO_3$ quanto o $BiVO_4$ possuem bandas mais estreitas (entre 2,4 e 2,8 eV), permitindo absorção mais eficiente da luz visível, que representa a maior parte da radiação solar incidente (77).

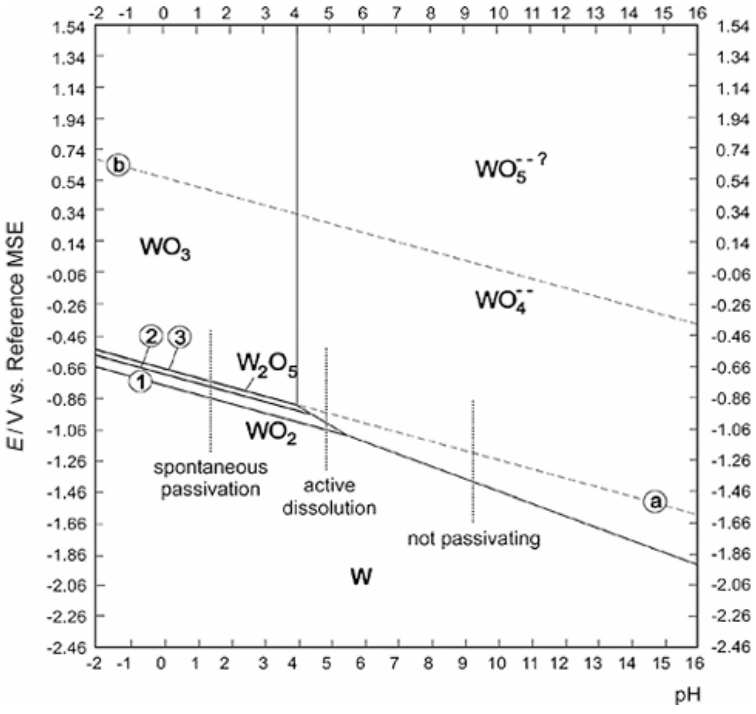
Além da vantagem espectral, esses semicondutores oferecem propriedades estruturais e morfológicas altamente favoráveis. O $WO_3$, quando sintetizado com morfologia nanoporosa, proporciona alta área superficial específica e canais acessíveis, aumentando a densidade de sítios catalíticos disponíveis e favorecendo o transporte eficiente de espécies reacionais (78). Já o $BiVO_4$ destaca-se por sua estabilidade química em meios aquosos e por sua habilidade de promover separação eficiente de pares $e^-/h^+$, reduzindo significativamente a taxa de recombinação de cargas (77). Essas características tornam $WO_3$ e $BiVO_4$ exemplos de semicondutores eficazes na oxidação de contaminantes orgânicos complexos, como os corantes sintéticos e derivados aromáticos encontrados nos efluentes da indústria têxtil (78,79).

Devido ao êxito obtido pelo uso destes eletrodos na degradação fotoeletrocatalítica de corantes têxteis e outros contaminantes (53,54,78,79), a aplicação destes materiais no desenvolvimento de novas metodologias para o tratamento de corantes usados na indústria é altamente relevante. Assim, os desafios enfrentados na área, tais como melhorar o desempenho dos materiais baseados em $WO_3$ e $BiVO_4$, para alcançar total mineralização dos compostos orgânicos, ativar o semicondutor com luz solar e sintetizar eletrodos por meios mais econômicos, torna imprescindível a busca por novos materiais com arquitetura em escala nanométrica com propriedades químicas e físicas diferenciadas daquelas usuais.

## 1.4 SEMICONDUTORES NANOPOROSOS DE W/$WO_3$

O $WO_3$ é um semicondutor tipo-n com band gap intermediário entre 2,7 eV e 2,8 eV, sendo ativado por irradiação de luz com comprimento de onda menor que 500 nm. Onde apresenta eficiência teórica máxima de 6% e conversão de fotocorrente máxima de 4 mA/$cm^2$ , tem boa mobilidade de lacuna de 150 nm e boa mobilidade eletrônica de 12 $cm^2$ /(V.s) (77,78). Possui posição das bandas ideal para a produção de oxigênio através da oxidação da água, com a banda de condução abaixo da banda de redução da água (80). Como pode ser observado no diagrama de Pourbaix do W ($WO_3$) na Figura 7.

**Figura 7** - Diagrama de Pourbaix para o W/$WO_3$. A linha **(a)** representa o equilíbrio de redução da água, com $E_{0,a}$ = 0,0591 V × pH, sob pressão de $H_2$ ou $O_2$ igual a 1 bar. A linha **(b)** indica o equilíbrio de oxidação da água, com $E_{0,b}$ = 1,228 V − 0,0591 V × pH.




Fonte: Zhu et al. (80)

O diagrama revela a estabilidade termodinâmica das diferentes espécies do tungstênio em função do pH e do potencial eletroquímico. Entre as regiões de predominância, observa-se que o $WO_3$ é termodinamicamente estável em meios

ácidos, particularmente abaixo de pH 4. Essa estabilidade ocorre em uma faixa de potencial positivo (região de passivação), o que justifica seu uso como filme protetor e ativo em meios fortemente ácidos, além de estar dentro da janela de estabilidade da água, que é delimitada pelas reações de evolução de hidrogênio e oxigênio (80). O $WO_3$ permanece como fase sólida, protegendo o substrato W e permitindo seu uso contínuo em sistemas eletroquímicos (80,81). Tal estabilidade se deve ao fato de que, em potenciais intermediários, o óxido não é reduzido a tungstênio metálico, tão menos é oxidado a espécies solúveis como o íon tungstato ($WO_4^{2-}$), que passa a predominar em meio neutro ou alcalino(80).

As linhas de inclinação representadas no diagrama correspondem aos potenciais padrão para os equilíbrios de oxidação e redução da água. A linha inferior (a), indica o início da redução da água a $H_2$, enquanto a linha superior (b) representa o limite para a oxidação da água a $O_2$. O $WO_3$, posicionado entre essas duas curvas em meio ácido, apresenta banda de condução abaixo do nível de redução da água, o que o torna eficiente para reações de oxidação, como a geração de oxigênio molecular ou a degradação de compostos orgânicos. Por isso, sua aplicação como fotoânodo em processos de fotoeletrocatálise tem sido amplamente investigada (78,80,81).

O $WO_3$ pode ser sintetizado em diversas morfologias nanoestruturadas, incluindo nanoporos (78,80,81), nanoflocos (82,83), nanofios (84,85), nanobarras (86,87) e nanoflores (88,89), cada um com características morfológicas específicas que impactam seu desempenho funcional. Do ponto de vista da aplicação fotocatalítica, estudos teóricos indicam que o plano cristalino (002) da fase monoclínica do $WO_3$ é particularmente favorável ao transporte eletrônico, promovendo maior mobilidade de carga (90,91). Dessa forma, estruturas que exibem orientação preferencial com maior exposição do plano {002} tendem a apresentar fotocorrente de maior intensidade, com ganhos de desempenho em torno de 60% em relação a outras orientações cristalinas, devido ao efeito sinérgico entre a orientação cristalográfica e a morfologia superficial do material (90,91).

Os semicondutores nanoporosos de $W/WO_3$ têm emergido como uma alternativa altamente eficiente aos tradicionais materiais baseados em $TiO_2$, especialmente em aplicações de fotoeletrocatálise voltadas à degradação de contaminantes orgânicos. Assim como os nanotubos de $TiO_2$, eles se destacam por sua elevada área superficial e transporte linear de carga, os eletrodos de $W/WO_3$ com

morfologia nanoporosa apresentam vantagens comparáveis e, em alguns casos, superiores, devido à sua estrutura auto-organizada, elevada condutividade e capacidade de absorção de luz visível (78,80,81).

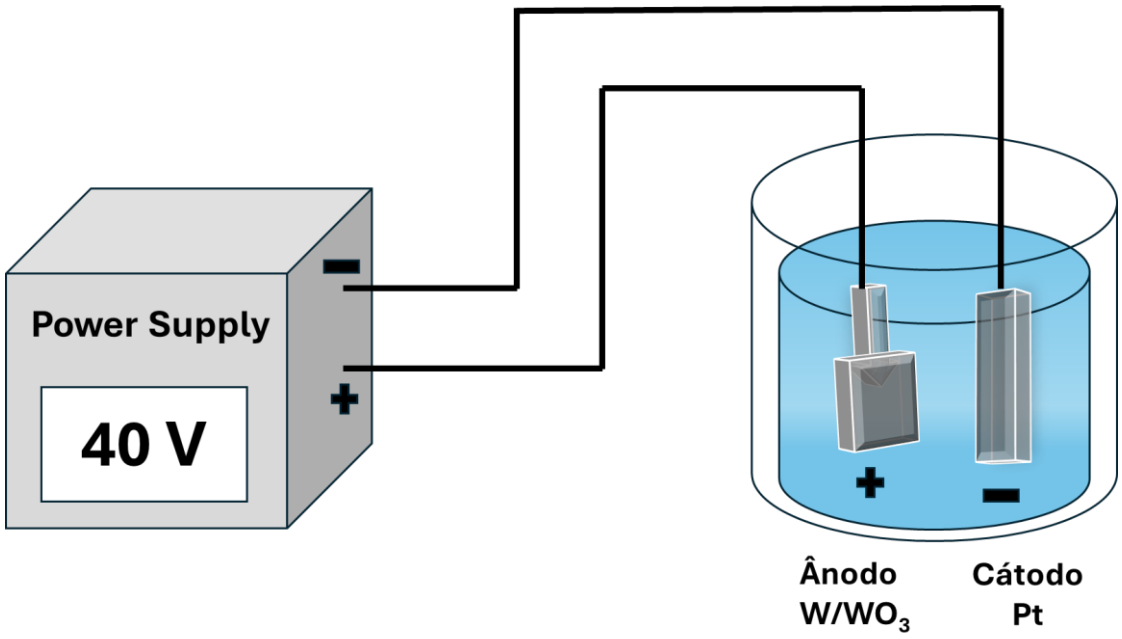
Fraga et al. (78), utilizaram um eletrodo nanoporoso de $W/WO_3$ obtido por anodização em solução de NaF 0,15 mol $L^{-1}$, seguido de calcinação a 450 °C, para a oxidação fotoeletrocatalítica do corante Basic Red 51, amplamente utilizado em tinturas capilares. Sob irradiação de luz visível (420–630 nm) e densidade de corrente de 1,25 mA $cm^{-2}$, o sistema promoveu a descoloração completa do corante em 60 minutos, com 63% de mineralização do carbono orgânico total. Em comparação, sob luz UV (280–400 nm), o mesmo sistema exigiu 120 minutos para descolorir a solução e alcançou apenas 40% de mineralização. Esses resultados evidenciam a eficiência da estrutura nanoporosa de $WO_3$ na absorção de luz visível e na geração de espécies oxidantes eficazes, como os radicais •OH, fundamentais para a degradação de contaminantes orgânicos complexos.

Liu et al. (81), demonstrou que a modificação de eletrodos de $WO_3$ nanoporoso com catalisador de cobalto-fosfato (Co–Pi) aumentou a densidade de fotocorrente em 20% e melhorou a estabilidade do sistema durante a oxidação de água. A presença do Co–Pi facilitou a transferência de carga e reduziu a recombinação dos portadores, reforçando o papel da estrutura nanoporosa como plataforma eficiente para reações fotoassistidas. Assim, da mesma forma que os $TiO_2$NTs se beneficiam de sua orientação linear para o transporte de carga, os semicondutores $W/WO_3$ nanoporosos oferecem vias tridimensionais de percolação eletrônica, aliadas a uma elevada densidade de sítios ativos e à capacidade de operar sob luz visível (78,81).

A via eletroquímica é provavelmente o método de síntese mais econômica, pois não requer instrumentação cara para sintetizar $WO_3$ nanoestruturado, além de formar filmes com grandes proporções de área de superficie (80,81). Esta via geralmente é realizada por meio de anodização eletroquímica (78), ou eletrodeposição (77). Esses métodos de síntese, oferecem uma abordagem versátil a temperatura ambiente para produzir filmes finos de $WO_3$ nanoestruturados avançados, como os filmes nanoporosos (53,54,78). Variando os parâmetros de sintese eletroquímica, como os precursores de óxido metálico, o substrato do eletrodo, o potencial aplicado, densidade de corrente e a temperatura de recozimento, os filmes finos de $WO_3$ nanoestruturados podem ser adaptados para exibir propriedades físicas e químicas desejáveis (78,80).

A anodização eletroquímica é um método versátil para sintetizar os eletrodos de $WO_3$ nanostruturados porque produz estruturas nanoporosas mais organizadas e ainda oferece um método simples, eficiente e econômico para controlar o crescimento de um filme fino em uma grande área de superfície (78,81). A anodização de metais é uma técnica bem estabelecida para a síntese de estruturas de óxido metálico em eletrodos metálicos (53). A anodização é realizada aplicando potenciais e/ou densidades de corrente em um sistema de célula PEC, onde o metal é utilizado como o ânodo, a Figura 8 representa um esquema de anodização eletroquímica. As equações 6 e 7 mostram as reações de meio que ocorrem em um sistema de célula PEC tanto no ânodo quanto no cátodo.

**Figura 8** – Representação esquemática do método de anodização eletroquímica para sintetizar filmes finos nanoestruturados de $WO_3$ . Geralmente, o ânodo e o cátodo são feitos de folha de W e Pt, respectivamente.




Fonte: Próprio autor

**Ânodo:** $$\text{Metal} + H_2O \rightarrow \text{Metal}(O_x) + H^+ + e^- \quad (6)$$

**Cátodo:** $$H_2O \rightarrow OH^- + H_2 + 2e^- \quad (7)$$

A Equação 6 representa o crescimento da camada de $WO_3$, enquanto a evolução de $H_2$ ocorre no cátodo de acordo com a Equação 7. Pesquisadores

investigaram os aspectos mecanicistas do crescimento eletroquímico de $WO_3$ em meios aquosos (53,80). Zhu et al. (80), afirma com base em dados eletroquímicos e de XPS, onde foi proposto que a oxidação anódica inicial de W pode resultar na formação de uma mistura de óxidos, nomeadamente $WO_2$, $W_2O_5$ e $WO_3$, conforme representado nas Equações 8, 9 e 10. No entanto, foi relatado que a espécie predominante em potenciais de anodização mais altos (>2V) é $W^{6+}$, ion do composto $WO_3$.

$$W + 2H_2O \rightarrow WO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (8)$$

$$2WO_2 + H_2O \rightarrow W_2O_5 + 2H^+ + 2e^- \quad (9)$$

$$W_2O_5 + H_2O \rightarrow 2WO_3 + 2H^+ + 2e^- \quad (10)$$

Como discutido anteriormente, o $WO_3$ é um semicondutor de grande interesse na fotoeletrocatálise devido à sua estabilidade química, boa condutividade elétrica e capacidade de absorção de luz visível (92). No entanto, apesar de suas vantagens, o $WO_3$ também apresenta desafios que limitam sua eficiência. Um dos principais problemas é a alta taxa de recombinação de cargas, o que compromete sua capacidade de gerar espécies reativas para processos catalíticos (54). Além disso, os portadores de carga apresentam um tempo de vida relativamente curto, o que reduz sua eficácia nas reações fotoeletroquímicas (53).

Para superar as limitações do $WO_3$, diversas estratégias têm sido exploradas, como a formação de heterojunções (77), a dopagem com íons metálicos (85) ou não metálicos (53), a incorporação de co-catalisadores metálicos (81) e o desenvolvimento de nanoestruturas por meio de métodos avançados de síntese (54). A união de dois ou mais óxidos metálicos pode fornecer heteroestruturas com desempenho sinérgico aprimorado. A combinação desses materiais pode efetivamente resultar em heteroestruturas com taxas de separação de carga aprimoradas e maior eficiência na geração de oxidantes fortes, promovendo assim degradação e mineralização mais eficientes de compostos orgânicos refratários em água (77,79). A formação de heteroestruturas com semicondutores do tipo n como $WO_3$ e $BiVO_4$ proporciona uma combinação nas bandas de valência e condução desses semicondutores, permitindo

a supressão da recombinação de cargas, melhorando a separação da carga fotogeradas, bem como aumento do tempo de vida dos portadores de carga, como já comprovado em outros estudos (77,79,93–95).

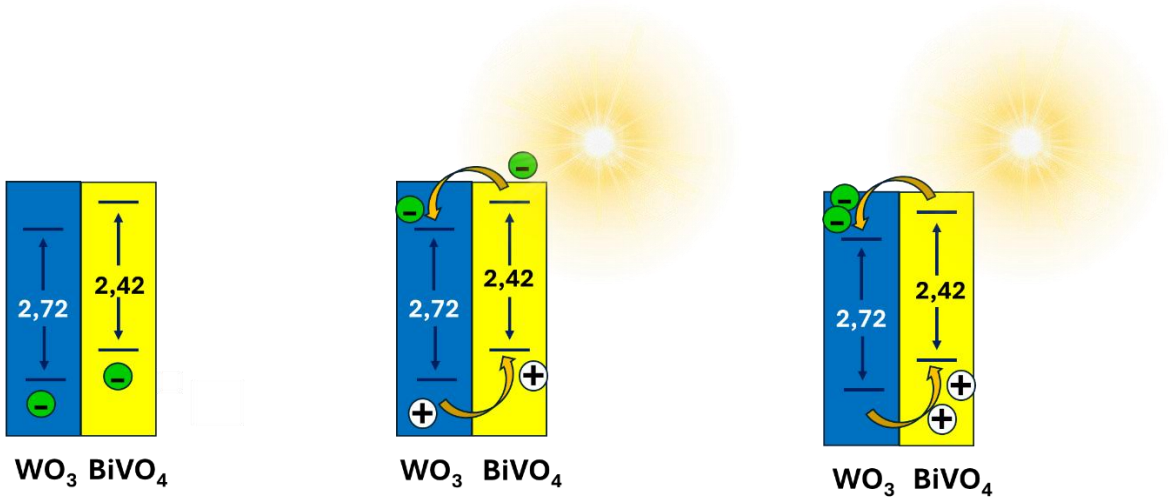
Hong et al. (96), demonstraram através do estudo de diferentes heterojunções com $BiVO_4$ que sua combinação com $WO_3$ torna possível atingir altas densidades de corrente, aumentando assim a eficiência de conversão de fótons incidentes e melhorando a captura de luz na região visível.

Reis et al. (95), desenvolveram um eletrodo $WO_3/BiVO_4$ para remoção de dexametasona (DEX) em água, utilizando técnicas de banho químico e revestimento por eletroquímico. O eletrodo apresentou melhor separação de cargas e eficiência na degradação do contaminante. O processo de FEC sob luz visível e corrente de 1 mA $cm^{-2}$ removeu 100% da DEX, superando a fotocatálise (54%) e a eletrocatálise (14,6%). Testes indicaram a geração de radicais superóxido como fator chave na degradação, e estudos de reuso confirmaram sua estabilidade.

O alto desempenho fotoeletroquímico da heterojunção $WO_3/BiVO_4$ é atribuído ao fato de que ambos os materiais, $WO_3$ e $BiVO_4$, são fotoanodos com boa estabilidade química, estreita banda proibida e podem ser aplicados para conversão de energia limpa e remoção de contaminantes (77,95,96).

A formação de heterojunções tipo II tem sido reconhecida como uma abordagem eficaz para minimizar a recombinação de cargas, nessa configuração, dois semicondutores com bandas de energia escalonadas são acoplados de modo que os elétrons migrem preferencialmente para o material de banda de condução de menor energia, enquanto as lacunas se dirigem ao outro componente (77), essa configuração é descrita na Figura 9. Tal separação espacial de cargas reduz drasticamente a recombinação e amplia o tempo de vida dos portadores (77,97). Além disso, ao combinar semicondutores que absorvem em faixas distintas, por exemplo, $WO_3$ (≤ 500 nm) e $BiVO_4$ (≤ 550 nm), amplia-se a porção do espectro solar aproveitada, elevando a fotocorrente global do sistema (77,97).

**Figura 9** – Representação da configuração de heterojunções do tipo II (Exemplificando a heterojunção $WO_3/BiVO_4$)




Fonte: Próprio autor.

A maioria das heterojunções entre $WO_3$ e $BiVO_4$ é utilizado uma configuração de Ebg escalonado (77). O Ebg do $WO_3$ é aproximadamente 2,78 eV, e suas posições de banda de condução e valência são de menor energia do que as do $BiVO_4$. Este exemplo de heterojunção facilita a transferência de elétrons da banda de condução do $BiVO_4$ para a banda de condução do $WO_3$ e a transferência de lacunas da banda de valência do $WO_3$ para a banda de valência do $BiVO_4$. Consequentemente, as lacunas se acumulam na superfície do $BiVO_4$ enquanto os elétrons se acumulam na superfície oposta do $WO_3$ e a eficiência da separação de cargas aumenta (77,96,97).

## 1.5 FOTOÂNODOS DE $BIVO_4$

O $BiVO_4$ ganhou destaque em 1998, quando Kudo et al. (98), observaram suas propriedades fotocatalíticas pela primeira vez. Durante seus experimentos, verificaram que, ao irradiar luz visível sobre uma solução aquosa contendo íons de prata e $BiVO_4$, ocorria a liberação de gás oxigênio, evidenciando seu potencial como fotocatalisador. Desde então, esse material tem sido amplamente estudado e aplicado em diversas áreas tecnológicas, incluindo pigmentos amarelos para tintas, sensores de gás, eletrólitos sólidos e células fotoeletroquímicas para a fotoeletrólise da água.

O $BiVO_4$ pode ser sintetizado em três principais estruturas cristalinas, sendo a fase monoclínica a mais eficiente para aplicações fotoeletroquímicas (77). Essa

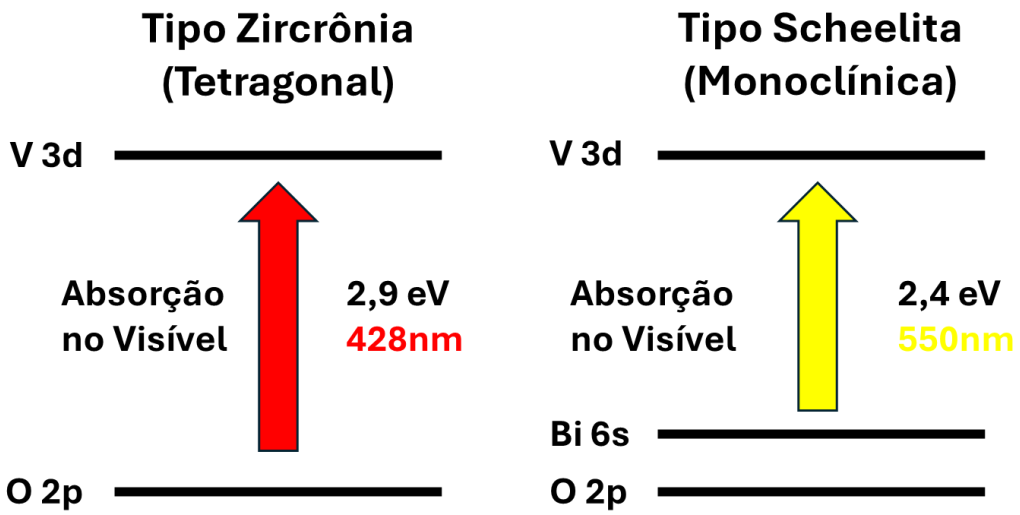
configuração, caracterizada por um Ebg de aproximadamente 2,4 eV, permite que o material absorva luz na região visível do espectro eletromagnético. Com base nesse intervalo de energia, o $BiVO_4$ tem potencial teórico para gerar uma fotocorrente de até 7,6 mA $cm^{-2}$, considerando a absorção total de fótons com energia superior a 2,4 eV (99). No entanto, os valores experimentais de fotocorrente frequentemente ficam abaixo desse limite teórico, devido a desafios como baixa eficiência na transferência eletrônica, mobilidade limitada dos portadores de carga e separação deficiente de elétrons e lacunas.

Os fotoânodos de $BiVO_4$ possuem a vantagem de não necessitar de meios altamente ácidos ou básicos para alcançar um desempenho eficiente em células fotovoltaicas, tornando-se um material compatível com diversas condições operacionais (100,101). Além disso, trata-se de um semicondutor que não apresenta riscos de toxicidade quando inalado ou ingerido, o que reforça sua segurança em aplicações tecnológicas (102).

Outro aspecto relevante do $BiVO_4$ é sua síntese, considerada uma abordagem de química verde, pois não envolve a geração de subprodutos tóxicos e pode ser realizada por rotas sintéticas simples e de baixo custo (77,100). Além de sua acessibilidade, o material pode ser excitado por radiação na região visível do espectro, o que contribui para seu potencial em dispositivos de conversão de energia (77). Devido a essas características, o $BiVO_4$ se torna um semicondutor interessante para aplicações em sistemas de fotoeletrólise da água, com o objetivo de aumentar a eficiência na produção de hidrogênio e oxigênio a partir da luz solar (100,103).

Devido a presença do bismuto, o $BiVO_4$ é um material semicondutor de tipo n. É possível sintetizá-lo em laboratório e obter duas estruturas cristalinas diferentes: scheelita ou zircônia (104,105). A primeira estrutura tem fases cristalinas monoclínicas ou tetragonais, enquanto a segunda é apenas tetragonal. As propriedades fotocatalíticas do $BiVO_4$ estão diretamente relacionadas à estrutura cristalina do material sintetizado. A Figura 10 mostra o diagrama de bandas para as estruturas cristalinas scheelita monoclínica e zircônia tetragonal do $BiVO_4$, com relação aos valores de Ebg.

**Figura 10** – Representação do diagrama de bandas das estruturas cristalinas scheelita monoclínica e zircônia tetragonal do $BiVO_4$.




Fonte: Adaptado de Walsh et al.(105)

A estrutura cristalina do tipo zircônia, possui um valor de Ebg próximo a 2,9 eV (428 nm) e absorção energética mais próxima da região UV do espectro solar e a transição eletrônica ocorre do orbital 2p dos átomos de oxigênio (O) para o orbital 3d do átomo de vanádio (V) (104,105). Por outro lado, a estrutura cristalina do tipo monoclínica apresenta um valor de Ebg reduzido, em torno de 2,4 eV (550 nm), favorecendo a absorção de energia solar na faixa da região visível (104,105). Acredita-se que a redução do valor de band gap seja devido à hibridização entre o estado 6s do Bi e o estado 2p do O. Nessa nova configuração, a transição eletrônica ocorre do orbital híbrido Bi $6s^2$-O 2p para o orbital 3d do V. Devido ao menor valor de Ebg para a fase monoclínica, essa estrutura é a mais adequada para a síntese de $BiVO_4$ destinado a células fotoeletroquímicas, uma vez que apresenta maior eficiência fotocatalítica (105).

Existem diversos métodos de síntese para o $BiVO_4$, cada um com suas particularidades, como a capacidade de controlar a morfologia, porosidade, cristalinidade, entre outros. Uma variedade de métodos de síntese são relatados e incluem deposição em banho químico (95), deposição de camada atômica (106), eletrodeposição (77), hidrotermal (107), dentre outros (108).

O desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos para a remoção de poluentes ambientais utilizando o fotoânodo de $BiVO_4$ vem sendo aprimorado (108). Apesar de

sua elevada atividade fotocatalítica, sua eficiência de conversão de energia ainda enfrenta desafios, principalmente devido à recombinação dos pares elétron - lacuna, à baixa condutividade eletrônica e à lenta transferência de lacunas na reação de oxidação da água (103,108).

Para otimizar suas propriedades fotocatalíticas, várias estratégias têm sido implementadas. Entre elas, destacam-se o controle da morfologia, que pode influenciar a eficiência na separação de cargas, o aumento da área superficial, favorecendo maior interação entre o semicondutor e os reagentes, e a melhoria da cristalinidade e espessura do filme, que impacta diretamente no desempenho fotocatalítico (108). Além disso, técnicas como a síntese de compósitos e heterojunções, a dopagem com íons metálicos ou não metálicos e a adição de catalisadores de desprendimento de oxigênio têm sido investigadas para aprimorar a eficiência na geração de espécies reativas e reduzir a taxa de recombinação(103,108).

WANG et al. (109), desenvolveram um fotocatalisador a partir da sintese de compósitos de $BiVO_4/TiO_2$/RGO que posteriormente foi empregado para degradar quatro tipos de antibióticos de tetraciclina para o tratamento de água residuais. O fotocatalisador mostrou melhora na atividade fotocatalítica e maior separação de portadores fotogerados com alta capacidade de redução e oxidação.

Lotfi et al. (108) e Tolod et al. (103), estudara vários metais dopantes e diversas heterojunções na estrutura do $BiVO_4$, porém apenas $BiVO_4$ dopado com W ou Mo apresentaram mais de 25 resultados positivos para o aumento na eficiência da separação de cargas. Acredita-se que o W e Mo apresentam uma sinergia positiva com o vanadato de bismuto, pois eles conseguem aumentar o transporte de elétrons a partir do aumento da densidade de portadores de carga.

Koomortezaei et al. (110), desenvolveram um fotoanodo de tripla heterojunção $WO_3$/BiVO4/$BiFeO_3$ (BFO) poroso usando um método sol-gel e seu desempenho em PEC foi comparado com o de filmes originais e de $WO_3/BiVO_4$. Embora a junção $WO_3/BiVO_4$ tenha mostrado um desempenho aprimorado em PEC, a adição de BFO em $WO_3/BiVO_4$ melhorou significativamente o sobrepotencial e a resistência à transferência de carga. Além disso, o fotoanodo apresentou estabilidade promissora e aumentou o tempo de vida dos elétrons graças a separação de carga aprimorada em comparação com $WO_3/BiVO_4$ e sem modificação.

Os métodos para produzir as heterojunções baseadas em $WO_3/BiVO_4$, em sua maioria há etapas de recozimento a temperaturas acima de 450 °C para obter as fases cristalinas fotoativas do $WO_3$ e $BiVO_4$. Embora a deposição eletroquímica de $BiVO_4$ seja uma alternativa interessante por ser uma técnica escalável, barata e fácil, ela tem sido pouco investigada para esse propósito (77). A eletrodeposição de $BiVO_4$ foi estudada por Coelho et al (77), onde investigaram uma nova abordagem para a fabricação de fotoânodos $WO_3/BiVO_4$, buscando melhorar a conversão de energia solar em eletricidade ou reações químicas. No estudo, eles utilizaram a eletrodeposição de Bi sobre um filme de $FTO/WO_3$, seguido da conversão desse Bi em $BiVO_4$ por meio da adição de $NH_4VO_3$ e tratamento térmico. Como resultado, foi obtida uma heterojunção $WO_3/BiVO_4$ estruturada em formato de pilares, o que contribuiu para um aumento significativo na fotocorrente, atingindo 2,1 ± 0,3 mA $cm^{-2}$ a 1,23 V vs. RHE, desempenho 35 vezes superior ao $BiVO_4$ puro.

## 2 OBJETIVOS

O presente projeto teve como objetivo utlizar os eletrodos de trióxido de tungstênio ($WO_3$), vanadato de bismuto ($BiVO_4$) e a heterojunção destes dois semicondutores, $W/WO_3/BiVO_4$, na degradação de um efluente real textil por meio de fotoeletrocatalise. Para isto, os seguintes objetivos específicos foram estudados:

- Sintetizar nanoporos de $W/WO_3$ por anodização eletroquímica;
- Preparar filmes de $BiVO_4$ sobre os nanoporos de $W/WO_3$ por meio de deposição eletroquímica e plastificação.
- Caracterizar os fotoânodos confeccionados por meio de técnicas físico-químicas e fotoeletroquímicas;
- Avaliar o comportamento fotoeletroquímico e estrutural dos semicondutores $WO_3$ e $BiVO_4$ separadamente e como heterojunção $WO_3/BiVO_4$;
- Aplicar os fotocatalisadores nas reações de oxidação com otimização dos parâmetros reacionais;
- Otimizar os parâmetros de pH, concentração do eletrólito e potencial aplicado durante a reação de oxidação;
- Caracterizar o Efluente Real;
- Desenvolver a metodologia analítica de quantificação dos produtos e subprodutos gerados a partir das reações de oxidação;
- Identificar e quantificar os produtos e subprodutos obtidos nos experimentos de oxidação fotoeletrocatalítica;
- Comparar os resultados obtidos empregando cada eletrodo em termos de estabilidade e eficiência de degradação.

# 3 MATERIAIS E MÉTODOS

## 3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os regentes empregados para síntese de materiais e soluções deste trabalho foram utilizados sem nenhum tratamento adicional e estão listados na Tabela 4. Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura de um sistema Millipore (18,2 MΩ a 25°C).

**Tabela 4 -** Lista de materiais e regente utilizados e suas especificações.

| Nome | Formula química | Pureza | Marca |
|---|---|---|---|
| Acetona | $C_3H_6O$ | 99,8% | Sigma-Aldrich |
| Ácido Sulfúrico | $H_2SO_4$ | 98% | Sigma-Aldrich |
| Dicromato de Potássio | $K_2Cr_2O_7$ | 100% | Neon |
| Fluoreto de Amônio | $NH_4F$ | 95% | Neon |
| Fluoreto de Sódio | NAF | 98% | Synth |
| Hidróxido de Sódio | NaOH | 97% | Êxodo cien |
| Isopropanol | $C_3H_8O$ | 99,9% | Synth |
| Metavanadato de Amônio | $NH_4VO_3$ | 100% | Neon |
| Nitrato de Bismuto | $Bi(NO_3)_3$ | 98% | Êxodo cien |
| Perclorato de Sódio | $NaClO_4$ | 97% | Êxodo cien |
| Polietilenoglicol 400 | $H–(OCH_2CH_2)_n–OH$ | 99% | Êxodo cien |
| Sulfato de Sódio | $Na_2SO_4$ | 99% | Êxodo cien. |

Fonte: Próprio autor.

### 3.1.1 Modificação do eletrodo de $W/WO_3$ via anodização eletroquímica

O eletrodo nanoporoso $W/WO_3$ foi sintetizado pela técnica de anodização eletroquimica. Foram utilizadas 2 metodologias para otimização e escolha da tecnica a ser seguida. Para ambas as técnicas foi empregada a mesma limpeza de substrato e a mesma estrutura de célula eletroquímica. Para tal, uma folha de tungstênio de área 1 cm x 1cm foi previamente polida manualmente, utilizando lixas D'água de 5 granolometrias (N°400, 600, 1000, 1500 e 2000) e lavada em banho ultrassônico por

15 min em isopropanol, seguido de acetona e água, e seca com $N_2$. Para os experimentos foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de anodização de dois eletrodos, a placa de tungstênio (1×1 cm) e uma placa de platina funcionaram como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, respectivamente.

A primeira metodologia é descrita na literatura por Souza et al. (54), onde a anodização foi realizada em tensão constante, usando uma fonte de alimentação DC (Tectrol, modelo TC60-02XA1A, São Paulo, Brasil) sob 60 V por 2 h (aplicando um potencial de rampa de 2 V. $30s^{-1}$) em uma solução de 0,15 mol $L^{-1}$ de NaF, o processo de anodização foi mantido em 19°C com o auxílio de um banho termostático Haake K20. Após o término da anodização, a placa foi lavada com água deionizada e seca em $N_2$.Finalmente, o eletrodo foi submetido a tratamento térmico a 450 °C em uma mufla EDG® 7000 por 2 h.

A segunda metodologia, é descrita na literatura por Silva et al. (53), onde a anodização foi realizada em tensão constante, usando uma fonte de alimentação DC (Tectrol, modelo TC60-02XA1A, São Paulo, Brasil) sob 40 V por 30 min (aplicando um potencial de rampa de 0,1 $V.s^{-1}$) em uma solução de 0,1 mol $L^{-1}$ $Na_2SO_4$ e 0,7% (p/v) de $NH_4F$, o processo de anodização foi mantido em 19°C com o auxílio de um banho termostático Haake K20. Após o término da anodização, a placa foi lavada com água deionizada e seca em $N_2$. Finalmente, o eletrodo foi submetido a tratamento térmico a 450 °C em uma mufla EDG® 7000 por 2 h (Figura 11).

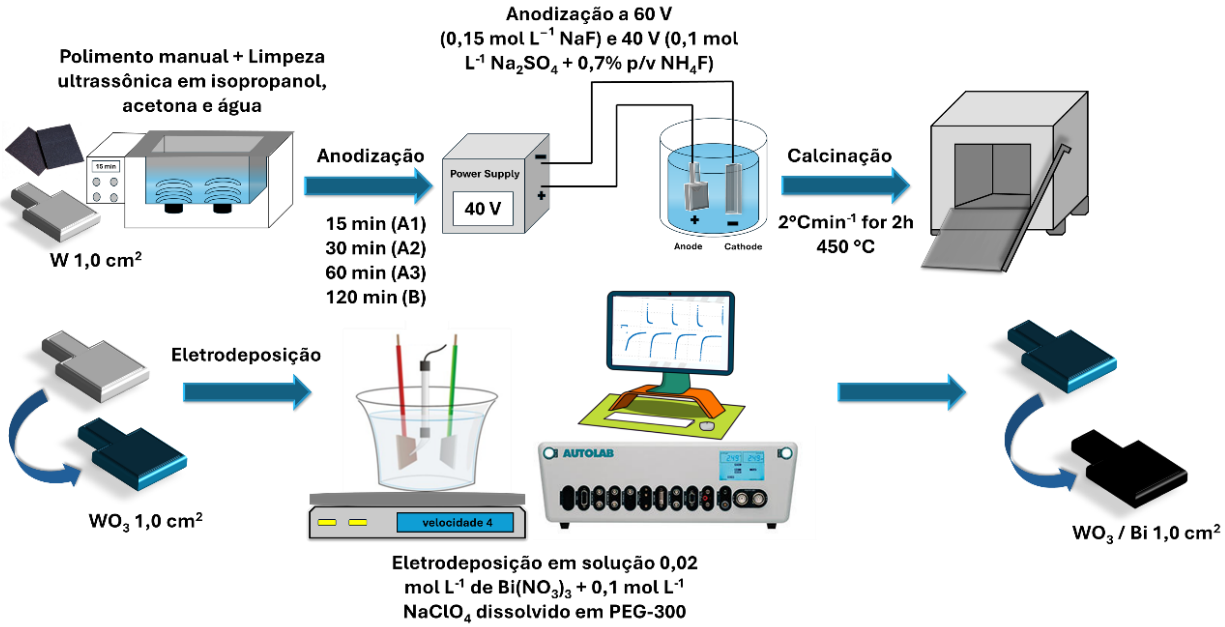
### 3.1.2 Eletrodeposição de Bi no filme de $W/WO_3$

O Bi foi eletrodepositado seguindo metodologia da literatura por coelho et al. (77), onde foi utilizado uma célula de 30 mL, de configuração de três eletrodos, usando o filme nanoporoso $W/WO_3$ anodizado, folha de Pt e $Ag/AgCl_{(KCl\ 3M)}$ como eletrodos de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente.

O eletrólito consistiu em 0,02 mol $L^{-1}$ de $Bi(NO_3)_3$ + 0,1 mol $NaClO_4$ mol $L^{-1}$ dissolvido em poli(etilenoglicol) 400 (PEG-400) (Kollisolv®) (Figura 11). A eletrodeposição de Bi foi realizada em temperatura ambiente com agitação magnética, utilizando a técnica de cronoamperometria pulsada, com o auxilio de um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT302N, onde foi primeiramente medido o Potencial de Circuito Aberto (OCP) do $WO_3$ por 300s, em seguida foi aplicado o valor do OCP por 120s, seguido da aplicação de -1,85 V vs Ag/AgCl limitado com uma carga de

deposição de -50 mC $cm^{-2}$ por 400s, a cada pulso, repetindo esse processo por 10 pulsos.

**Figura 11** - Esquema representativo da metodologia de anodização para formação do $WO_3$ e da eletrodeposição de Bi sob o $WO_3$ para futura conversão em $BiVO_4$.

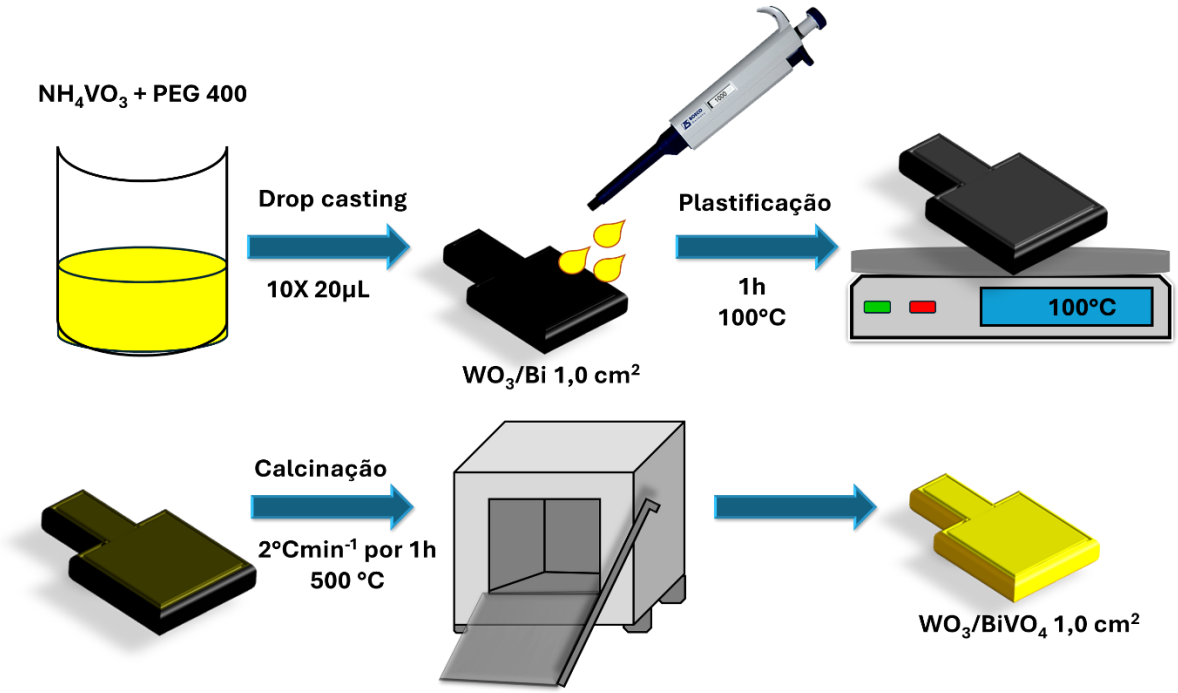



Fonte: Próprio ator.

### 3.1.3 Plastificação e conversão térmica de Bi para $BiVO_4$

Para a preparação dos fotoânodos foi realizado o processo de plastificação do $BiVO_4$ utilizando uma chapa aquecedora à 100°C, na qual foram dispostas as folhas de W/$WO_3$/Bi e sobre elas gotejadas 20 µL de suspensão de 0,1 mol $L^{-1}$ $NH_4VO_3$ diluido em PEG – 400, deixando secar por 1h, obtendo a formação de um filme com aspecto plástico (Figura 12). O número de camadas realizadas a partir deste procedimento foi estudado, investigando-se 5, 10, 15 e 20 camadas de $NH_4VO_3$ . Após este processo de plastificação do filme, o mesmo foi levado ao tratamento térmico a 500 °C por 60 min com uma taxa de aquecimento de 2°C $min^{-1}$. Em seguida, o excesso de $V_2O_5$ foi dissolvido por imersão do fotoanodo em 1,0 mol $L^{-1}$ de NaOH por 5 min.

**Figura 12** - Esquema representativo da metodologia de plastificação e tratamento térmico para formação do $BiVO_4$ sobre o $W/WO_3$.




Fonte: Proprio autor.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

### 3.2.1 Caracterização estrutural, morfológica e óptica dos materiais

A caracterização estrutural da superfície dos eletrodos preparados foi analisada pela técnica de difração de raios X (DRX) no difratômetro da marca Siemens, modelo D5000, com radiação Cu Kα (λ = 0,154 nm). A faixa 2θ investigada foi de 10° a 80° com velocidade de varredura de 2° $min^{-1}$ e passo de 0,026°/1s. Para indexação dos padrões de difração utilizou-se o software HighScore Plus com a base de dados PDF (Powder Diffraction File) da ICDD (International Centre for Diffraction Data). Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), com diferentes magnificações foram obtidas para análise da morfologia dos materiais. O equipamento utilizado foi um microscópio FEI Magellan 400 L, equipado com pistola de emissão de campo. A composição química dos materiais foi obtida pela técnica de energia dispersiva de raios-x (EDX) no equipamento da marca Philips, modelo XL-30. As propriedades ópticas dos eletrodos $W/WO_3$, $BiVO_4$ e a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ foram analisadas por medidas de espectroscopia de reflectância difusa (DRS), obtidas

em um espectrômetro UV/Vis/NIR Lambda 1050, modelo Perkin Elmer, operando na faixa espectral de 250 a 800 nm. Uma pastilha de KBr foi utilizada como referência. Também foram realizadas medidas de fotoluminescência obtidas em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Modelo Fluorolog-3 FL3-122, operando na faixa espectral de 360 a 600 nm.

### 3.2.2 Caracterização fotoeletroquímica

Todas as caracterizações fotoeletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT302N e o software NOVA 2.1, em temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados com uma célula eletroquímica equipada com uma janela de quartzo e composta por um Ag/AgCl (KCl 3,0 mol $L^{-1}$) como eletrodo de referência, uma rede de platina como eletrodo auxiliar e os eletrodos de preparados como eletrodo de trabalho. Os experimentos com irradiação de luz foram realizados utilizando um sistema ScienceTech, equipado com uma lâmpada de xenônio de 300 W, com uma intensidade de irradiação de 100 $mW.cm^{-2}$ e um filtro solar AM1.5G.

A fotoatividade dos eletrodos $W/WO_3$, $BiVO_4$ e a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ foi avaliada por medidas de voltametria de varredura linear e de fotocorrente transitória, realizadas em meio de $Na_2SO_4$ 0,1 mol $L^{-1}$ como eletrólito suporte sob velocidade de 10 mV $s^{-1}$ e iluminação UV/Vis da fonte de Xe, com um filtro solar AM1.5G. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram obtidas no mesmo eletrólito com uma frequência variando de 10 kHz a 0,01 Hz com uma modulação senoidal de 1 mV no potencial de 0,5V. Os gráficos de capacitância vs potencial foram medidos no escuro a uma frequência de 1 Hz com uma perturbação de 10 mV na faixa de potencial de -1,0 a 1,2 V.

## 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL PARA REMEDIAÇÃO

A análise físico-química e química das amostras do efluente real têxtil foi realizada a partir de análises de temperatura, cor, turbidez, pH, condutividade elétrica (CE), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV) carbono orgânico não

purgável (NPOC), Estas análises foram realizadas antes e após o tratamento do efluente.

### 3.3.1 Sólidos suspensos totais (SST)

Para a determinação dos Sólidos Suspensos Totais (SST), foi adotado um procedimento descrito na literatura por Godoi et al. (111), que visa quantificar a massa de material particulado presente em amostras líquidas. Inicialmente, foi inserido uma membrana filtrante de microfibra de vidro (porosidade entre 1,0 –1,5 µm) no sistema de filtração. A membrana foi lavada com três porções de 20 mL de água deionizada (totalizando 60 mL), que foram descartadas. Em seguida, transferiu-se a membrana para uma cápsula de porcelana, a qual é calcinada em forno tipo mufla a 550 °C por 15 minutos. Após esse tempo, aguardou-se o resfriamento até 300 °C antes de abrir o forno. A membrana foi então levada à estufa a 105 °C para estabilização térmica por cerca de 30 minutos, sendo posteriormente colocada em dessecador até atingir temperatura ambiente. Com o auxílio de balança analítica, determinou-se a massa inicial da membrana calcinada ($M_4$). Em continuidade, transferiu-se novamente a membrana ao sistema de filtração, onde foi utilizado um volume 60 mL do efluente têxtil ($V_2$), devidamente homogeneizado por agitação manual. Após a filtração, a membrana contendo o resíduo particulado foi cuidadosamente recolocada na cápsula de porcelana. O conjunto foi submetido à secagem em estufa a 105 °C por 24 horas. Após o resfriamento em dessecador, determinou-se a nova massa da membrana ($M_5$). O valor de SST foi então obtido por meio da equação 11.

$$SST(g/L) = \frac{M5-M4\,(g)}{V2\,(mL)}\ X\ 1000 \qquad (11)$$

#### 3.3.1.1 Sólidos suspensos fixos e voláteis (SSF e SSV)

Após a obtenção dos valores de SST, o conjunto contendo a membrana filtrante e o resíduo retido foi submetido à calcinação em forno tipo mufla a 550 °C, por aproximadamente 20 minutos, até atingir massa constante. A abertura da mufla foi realizada apenas após o resfriamento do sistema até cerca de 300 °C, garantindo a segurança do manuseio. Em seguida, o material foi transferido para uma estufa

mantida a 105 °C, visando estabilizar a temperatura, e posteriormente resfriado em dessecador até alcançar a temperatura ambiente. Nessa etapa, determinou-se a massa final da membrana ($M_6$), utilizando balança analítica. Com base nesse valor, procedeu-se ao cálculo dos sólidos suspensos fixos (SSF) e sólidos suspensos voláteis (SSV), por meio das seguintes equações 12 e 13, consecutivamente.

$$SSF(g/L) = \frac{M6 - M4\ (g)}{V2\ (mL)}\ X\ 1000 \quad (12)$$

$$SSV(g/L) = \frac{M5 - M6\ (g)}{V2\ (mL)}\ X\ 1000 \quad (13)$$

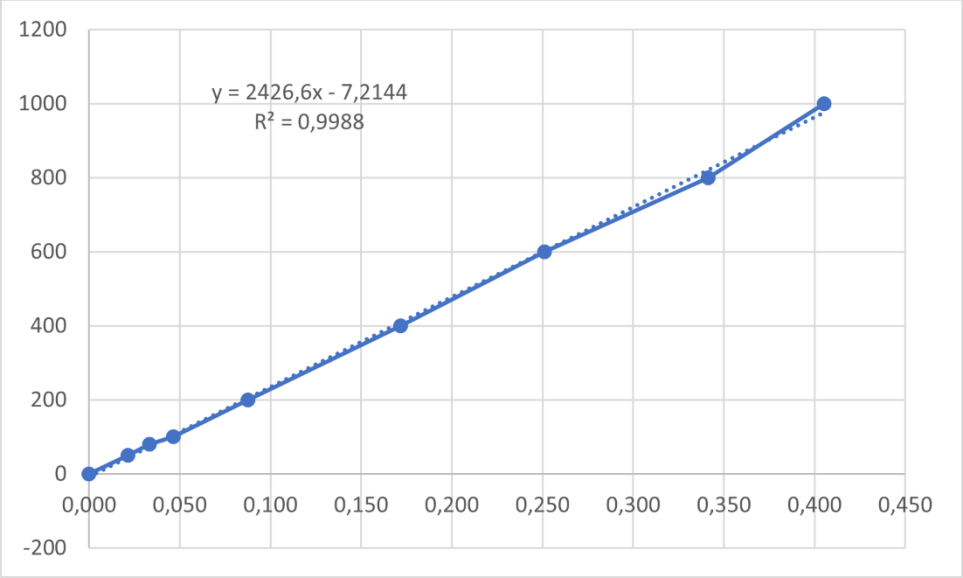
### 3.3.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

Foi adotado um procedimento descrito na literatura por Godoi et al. (111), onde a determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi realizada em tubos de borossilicato com tampa rosqueável (padrão HACH®), iniciou-se pela adição de 1,25 mL da amostra bruta com micropipeta (Foi realizado a determinação de DQO antes e depois do tratamento fotoeletrocatalítico). A amostra não foi diluída ( Em casos de DQO esperada superior a 900 mg/L, a amostra terá que ser previamente diluída.). Um branco foi preparado paralelamente, contendo 1,25 mL de água deionizada. Em seguida, adicionou-se 0,75 mL da solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e, cuidadosamente, 1,75 mL da solução de sulfato de prata ($Ag_2SO_4$) em ácido sulfúrico concentrado ($H_2SO_4$). Os tubos foram então selados e homogeneizados por inversões sucessivas. Para a digestão, os tubos foram mantidos em digestor aquecido a 150 °C por 120 minutos. Após esse período, os tubos foram resfriados à temperatura ambiente e protegidos da luz. Posteriormente, o espectrofotômetro foi ajustado para leitura a 620 nm. As amostras foram novamente homogeneizadas e as leituras foram realizadas após a calibração do equipamento com o branco.

Para a interpretação dos resultados, as absorbâncias das amostras foram interpoladas em uma curva de calibração obtida a partir das leituras de soluções padrão de ftalato de potássio hidrogenado (KHP), cujos valores de DQO (mg/L) foram plotados no eixo X e as respectivas absorbâncias no eixo Y, permitindo a determinação da equação da reta, a curva de calibração está representada na Figura

13. Por fim, todos os resíduos foram descartados em frascos apropriados para resíduos perigosos, seguindo normas de segurança laboratorial, e a vidraria foi devidamente lavada, jamais sendo descartada na pia.

**Figura 13** – Curva de calibração obtida a partir das leituras de soluções padrão de ftalato de potássio hidrogenado (KHP), cujos valores de DQO (mg/L) foram plotados no eixo X e as respectivas absorbâncias no eixo Y, permitindo a determinação da equação da reta (y = 2426,6x - 7,2144) ($R^2$ = 0,9988)




Fonte: Próprio autor.

### 3.3.3 Carbono orgânico não purgável (NPOC)

A determinação do carbono orgânico não purgável (NPOC) foi realizada utilizando um analisador de carbono orgânico Shimadzu TOC-$V_{CPN}$, acoplado a um injetor automático ASI. Para isso, as amostras foram previamente acidificadas com ácido clorídrico a 10% e submetidas a um processo de purga com gás isento de $CO_2$ (geralmente ar sintético ou gás de arraste) para a remoção do carbono inorgânico e dos compostos orgânicos voláteis. Após essa etapa, a amostra purgada foi direcionada ao forno de combustão, onde sofreu oxidação catalítica a 680 °C em presença de platina suportada em alumina, convertendo o carbono orgânico presente em dióxido de carbono ($CO_2$). O $CO_2$ gerado foi então quantificado por detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). O valor final de NPOC foi obtido diretamente do

sistema, refletindo o conteúdo de carbono orgânico remanescente na amostra após a remoção das frações voláteis e inorgânicas.

## 3.4 DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DO EFLUENTE REAL TÊXTIL

Para aplicação dos eletrodos de $W/WO_3$ e $W/WO_3/BiVO_4$ foram utilizadas amostras brutas de efluente real têxtil, fornecidas pela empresa DeMillus. Por ser uma amostra real, não foram feitas modificações, o pH inicial não sofreu ajuste, sendo em média de 8,3, assim como não ocorreu a adição de eletrólito de suporte. Para os ensaios de degradação, foram utilizados eletrodos de trabalho com área de 1 cm × 1 cm, utilizando as condições otimizadas.

A metodologia desenvolvida para o processo de degradação fotoeletrocatalítica foi estruturada em quatro etapas de otimização sequenciais, sendo que as três primeiras foram conduzidas exclusivamente com o objetivo de avaliar o desempenho da heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$. Na primeira etapa, buscou-se otimizar o eletrólito empregado no sistema, considerando que a utilização de um efluente real implica, idealmente, a ausência de aditivos químicos. No entanto, devido ao uso de eletrodos metálicos, foi necessário investigar a condutividade elétrica adequada. Assim, foram avaliadas diferentes condições: Efluente bruto sem adição de sal; efluente + 0,1 mol $L^{-1}$, 0,5 mol $L^{-1}$ e 0,001 mol $L^{-1}$ de $Na_2SO_4$, todos sob agitação magnética constante. Posteriormente, também foram realizados testes sem agitação com o intuito de observar os efeitos da difusão natural do eletrólito na eficiência do processo.

A segunda etapa consistiu na otimização do potencial aplicado na reação fotoeletrocatalítica. Nessa etapa, foram testados quatro valores de potencial: 0,8 V, 1,0 V, 1,2 V e 1,4 V, com base nos limites eletroquímicos do sistema, a fim de identificar a melhor condição para promover a oxidação da matéria orgânica com maior eficiência.

Com as condições ideais de eletrólito e potencial previamente definidas, passou-se à terceira etapa, na qual foi investigado o tempo de reação necessário para o processo. Foram avaliados intervalos de 1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24 horas, sendo coletadas alíquotas líquidas de 3 mL em cada ponto temporal, permitindo o acompanhamento da cinética da degradação ao longo do tempo.

Por fim, a quarta etapa foi dedicada à otimização da atuação do eletrodo de $WO_3$. Essa fase utilizou exclusivamente as condições previamente otimizadas de

eletrólito, potencial e tempo, a fim de avaliar o desempenho do $WO_3$ isoladamente. Nessa etapa final, também foram realizados ensaios de fotólise, fotocatálise e eletrocatálise, sempre respeitando as condições previamente estabelecidas, o que permitiu uma análise comparativa abrangente entre os diferentes modos de atuação do sistema.

O experimento foi conduzido em um reator simples de um compartimento com janela de quartzo e sistema de resfriamento composto de três eletrodos (eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência), de 60 mL, sob temperatura controlada (25 °C) com auxílio de um banho termostático Haake K20. Para os experimentos na presença de luz, foram realizados utilizando um sistema ScienceTech, equipado com uma lâmpada de xenônio de 300 W, com uma intensidade de irradiação de 100 $mW.cm^{-2}$ e um filtro solar AM1.5G. Assim, na fotólise direta do efluente têxtil utilizou-se apenas a lâmpada de Xe acoplada ao filtro solar AM1.5G e na fotocatálise foi utilizada a lâmpada e o fotocatalisador ($W/WO_3/BiVO_4$).

### 3.4.1 Avaliação da degradação fotoeletrocatalítica do efluente real têxtil

A descoloração do efluente têxtil foi avaliada por espectrofotometria na região do UV/Vis e análises de turbidez. As medidas de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro UV/Vis da Hewlett Packard, modelo 8453, na faixa espectral de 200 a 800 nm, com cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm. A mineralização da matéria orgânica durante a oxidação fotoeletrocatalítica foi monitorada por determinação do teor de carbono orgânico não purgável (NPOC) em um analisador de carbono orgânico da marca Shimadzu, modelo TOC-VCPN, acoplado a um injetor automático ASI, e Demanda química de oxigênio (DQO), pelo método espectrofotométrico, os processos e as metodologias são explicadas nos tópicos 3.3.3 e 3.3.2, respectivamente.

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 MODIFICAÇÃO DO ELETRODO DE W/$WO_3$ VIA ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Duas metodologias foram utilizadas para o processo de anodização, onde na metodologia 1 o eletrólito é composto de 0,15 M NaF, sob 60 V com uma rampa de 2 V a cada 30 s, por 2 h ($W_{M1}$) (54); na metodologia 2 o eletrólito é composto por 0,1 mol $L^{-1}$ $Na_2SO_4$ e 0,7% (p/v) de $NH_4F$, sob 40 V com uma rampa de 0,1 $V.s^{-1}$ por dois tempos distintos de anodização: 15 min ($W_{M2-15}$) e 30 min ($W_{M2-30}$) (53).

A síntese de anodização diretamente sobre placas metálicas de tungstênio (W) tem implicações importantes no comportamento eletroquímico e na dinâmica de formação da camada de óxido (96). Nesse tipo de abordagem, o próprio W metálico atua simultaneamente como substrato, eletrodo de trabalho e fonte de formação do $WO_3$. Isso elimina interfaces intermediárias e confere ao sistema maior continuidade estrutural entre o metal e a camada formada, favorecendo a aderência e estabilidade do filme (53,96). Sob a aplicação de uma tensão adequada, ocorre a oxidação direta do W, conforme a equação 14.

$$W(s) \rightarrow WO_3(s) + 6e^- \quad (14)$$

A camada de $WO_3$ gerada pode interagir com a água do meio e formar ácido túngstico, apresentando uma coloração amarelada, e é mais suscetível à dissolução, conforme a equação 15 (80,112).

$$WO_3 + H_2O \rightarrow H_2WO_4 \quad (15)$$

A presença de íons fluoreto ($F^-$), provenientes de eletrólitos como NaF ou $NH_4F$, é essencial para a formação controlada de nanoporos por meio de dissolução química localizada (53,96,112). Esses íons atacam a superfície do óxido, formando complexos solúveis, conforme as equações 16 e 17.

$$WO_3 + 6F^- + 3H^+ \rightarrow [WF_6]^{3-} + 3H_2O \quad (16)$$

$$H_2WO_4 + 6F^- + 2H^+ \rightarrow [WF_6]^{2-} + 2H_2O \quad (17)$$

No caso da metodologia que se utiliza $NH_4F$, ocorre ainda a liberação de íons $H^+$ por dissociação do cátion amônio, tornando o meio mais ácido, conforme a equação 18 (53).

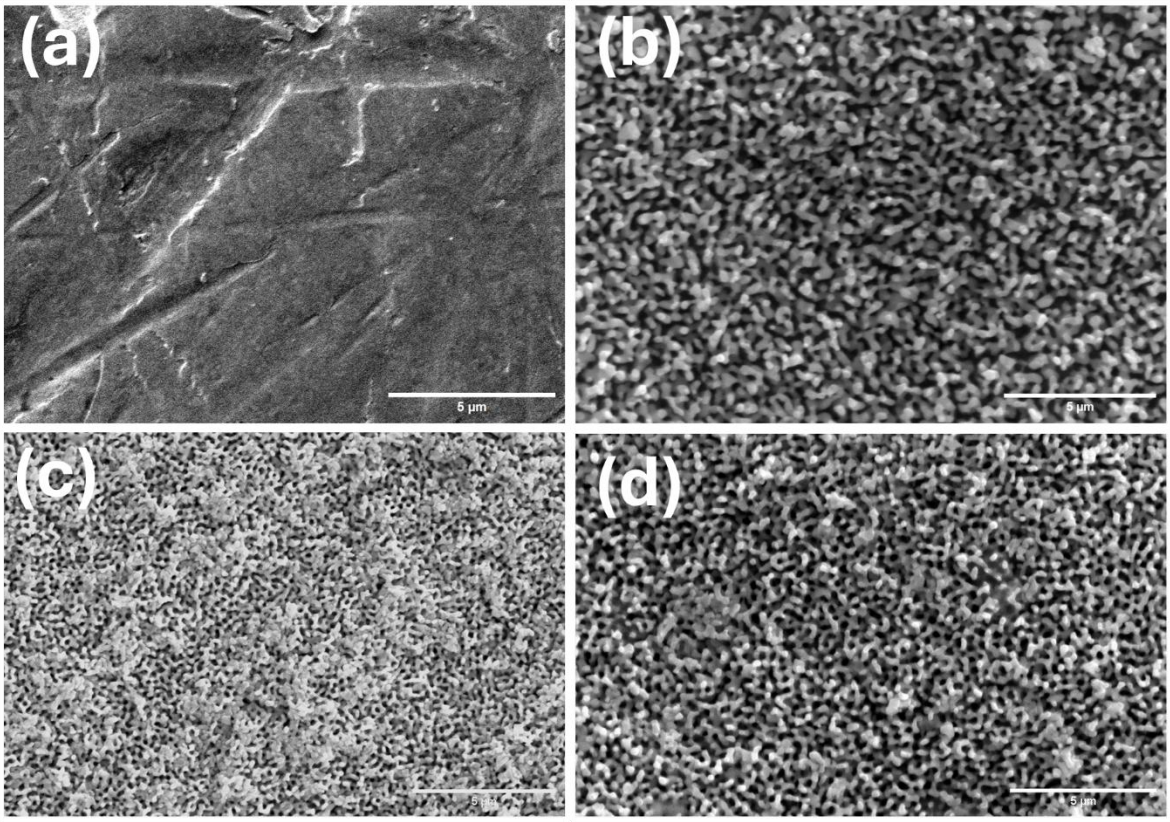
$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \quad (18)$$

Essa acidificação intensifica a taxa de dissolução do $WO_3$, mas, se não for controlada, pode comprometer a organização morfológica da superfície (80). Para equilibrar o sistema, a adição de $Na_2SO_4$ (0,7%) ao eletrólito fornece uma fonte de íons $Na^+$ e $SO_4^{2-}$ que aumenta a condutividade da solução sem interferir diretamente nas reações químicas (53). O ânion sulfato ($SO_4^{2-}$), por ser quimicamente inerte nesse contexto, atua estabilizando o campo elétrico e promovendo uma distribuição mais homogênea da corrente entre a superfície metálica e o eletrólito. Assim, a interação sinérgica entre crescimento do óxido (por oxidação anódica), dissolução controlada (por ataque dos fluoretos) e estabilização eletroquímica (pelo $Na_2SO_4$) é o que permite a formação ordenada e reprodutível de nanoporos na superfície do W. A configuração direta sobre a placa de W torna esse equilíbrio ainda mais sensível, pois qualquer alteração nas condições do eletrólito afeta imediatamente a interface metálica ativa (53,54,80).

### 4.1.1 Morfologia e composição química

As imagens foram realizadas para obter informações acerca do comprimento, alinhamento e organização dos nanoporos crescidos em placa de tungstênio. Na Figura 14 são mostradas as imagens de FEG-MEV dos eletrodos antes (14a) e depois da formação do filme de $WO_3$ construído por meio de anodização da placa de W (1,0 $cm^2$) usando a metodologia 1 por 2 h (14b), e usando a metodologia 2 por 15 (14c) e 30 min (14d). A Figura 14a corresponde a superfície relativamente lisa da placa de W sem modificação. Com as imagens da Figura 14b-d é possível evidenciar a formação uniforme dos filmes de $WO_3$ apresentando uma morfologia nanoporosa.

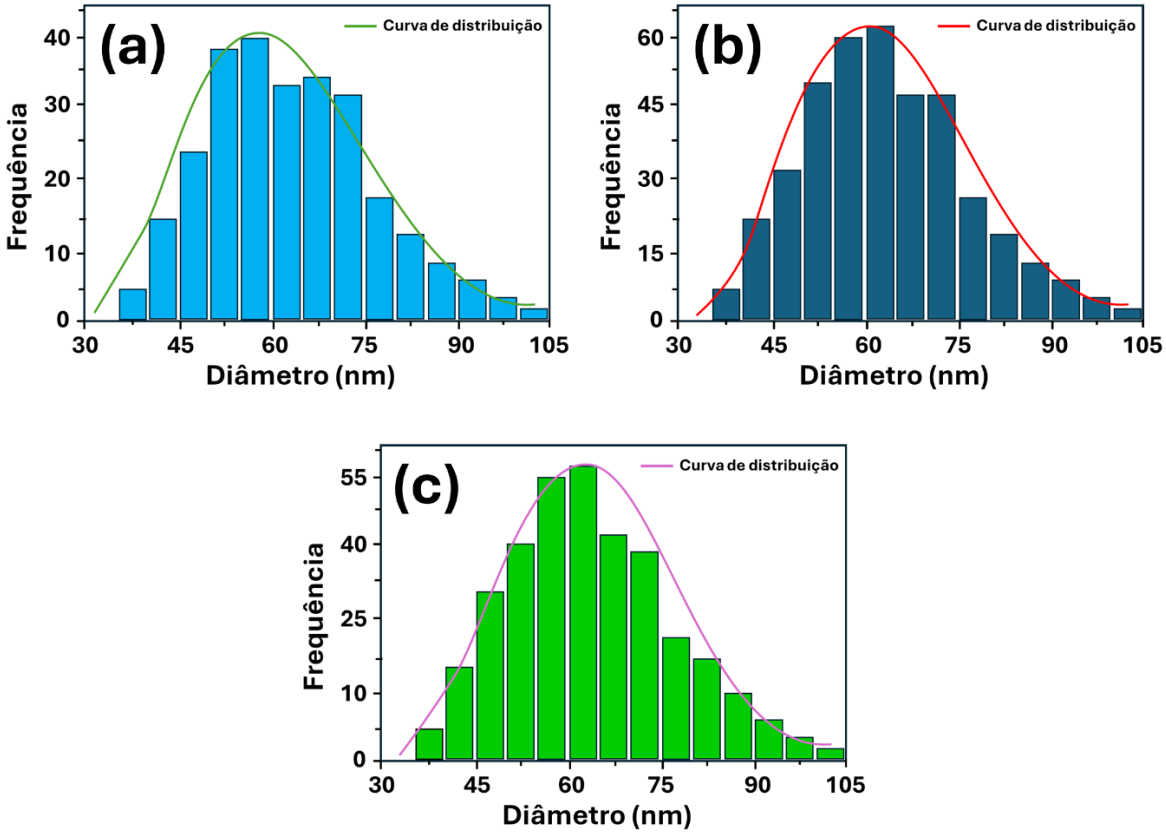
**Figura 14** - Imagens de MEV-FEG para a) Folha de W e eletrodos de nanoporos $WO_3$ b) sintetizados em 2 h ($W_{M1}$), c) 15 min ($W_{M2\text{-}15}$), d) 30 min ($W_{M2\text{-}30}$), todos com amplificação de 50.000x.




Fonte: Próprio autor.

A distribuição de frequência do diâmetro dos poros foi analisada por histogramas obtidos a partir dos dados da microscopia e software livre ImageJ (Figura 15). Foi obtido o valor de diâmetro médio dos nanoporos de $WO_3$ de 58,3nm ± 2,43 ($W_{M1}$), 60,5nm ± 0,907 ($W_{M2\text{-}15}$) e 62,4 nm ± 0,702 ($W_{M2\text{-}30}$). As superfícies dos eletrodos apresentaram boa matrizes de nanoporos, com uma distribuição relativamente uniforme no substrato, sem mudanças significativas entre os nanoporos das diferentes metodologias abordadas, indicando que a formação da morfologia para $WO_3$ foi estável frente aos diferentes potenciais e eletrólitos, o que está condizente com a literatura (53,54).

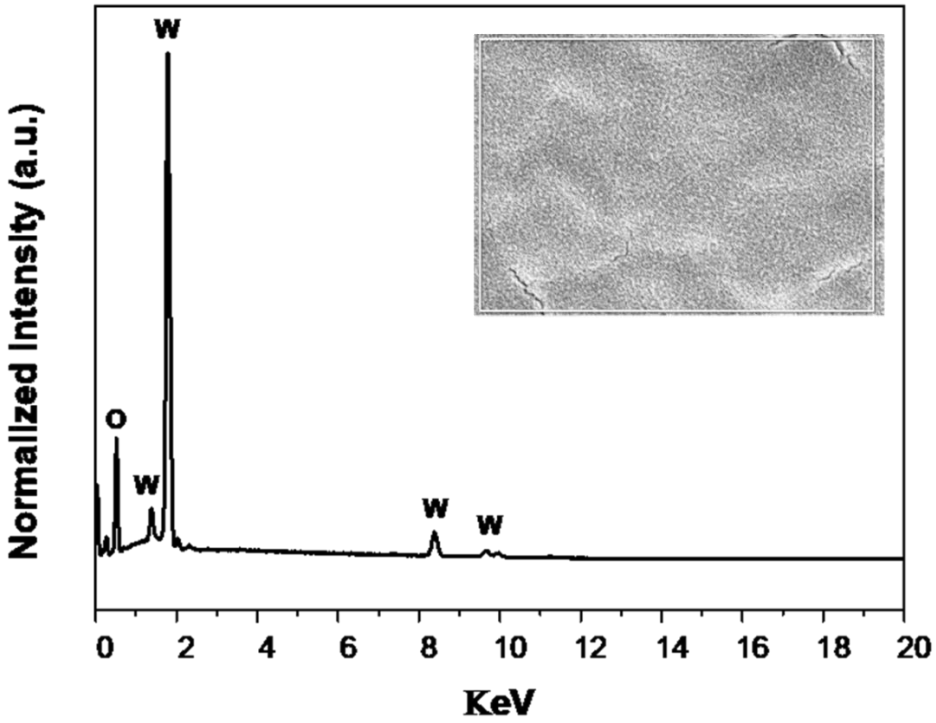
**Figura 15** - Variação do diâmetro interno dos eletrodos de $WO_3$; onde, a) sintetizados em 2 h ($W_{M1}$), b) 15 min ($W_{M2\text{-}15}$) e c) 30 min ($W_{M2\text{-}30}$).




Fonte: Próprio autor.

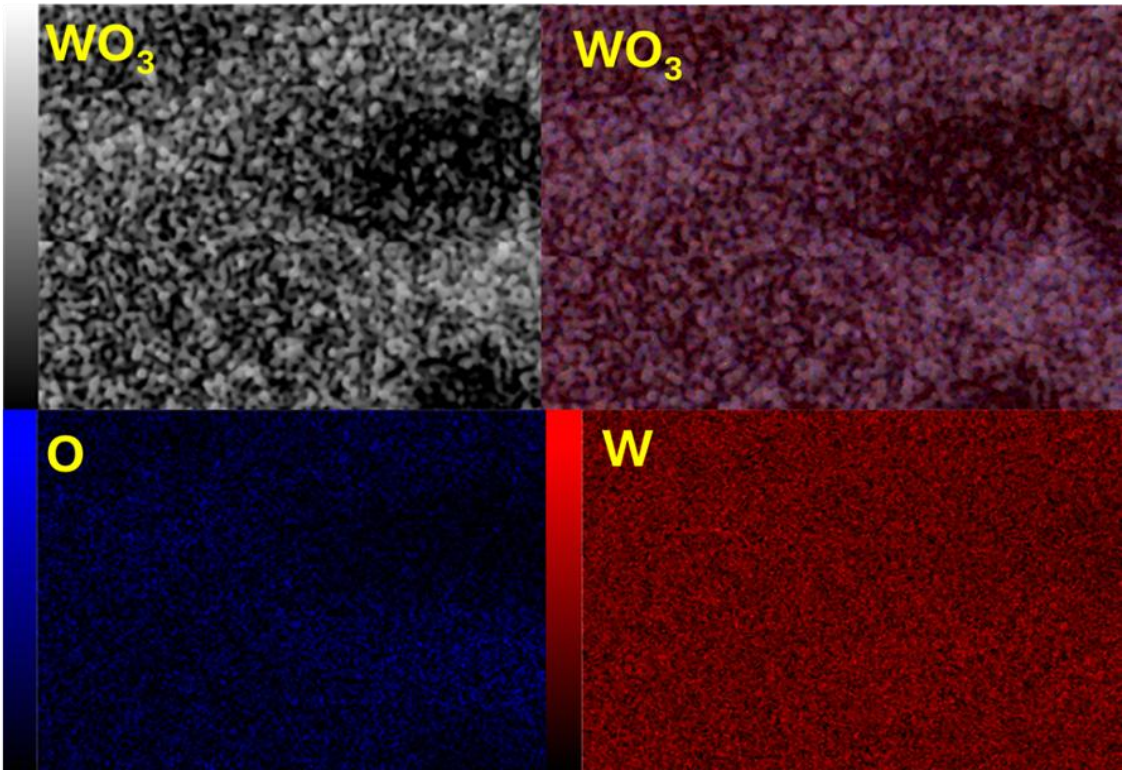
Na Figura 16 é apresentado o espectro de EDS para o eletrodo de W/$WO_3$. O espectro mostra a presença dos elementos tungstênio e oxigênio, sugerindo a formação do trióxido de tungstênio. O crescimento eletroquímico do filme de $WO_3$ em meio aquoso é atribuído à oxidação anódica inicial do tungstênio que pode resultar em uma mistura de óxidos como $WO_2$, $W_2O_5$ e $WO_3$, sendo as espécies contendo tungstênio com estado de oxidação $6^+$ predominantes no sistema (113). De forma similar, a Figura 17 mostra os mapas de distribuição elementar do eletrodo de $WO_3$, o qual mostraram a presença dos elementos de W (vermelho) e O (azul). O W aparece em maior quantidade devido à composição do substrato. Apresentou-se a imagem de apenas 1 dos eletrodos pois todos eles apresentaram resultados similares tanto de EDS quanto de mapeamento químico.

**Figura 16** - Análises de EDS dos eletrodos de $WO_3$ com inset da imagem de MEV-FEG da região analisada.




Fonte: Próprio autor.

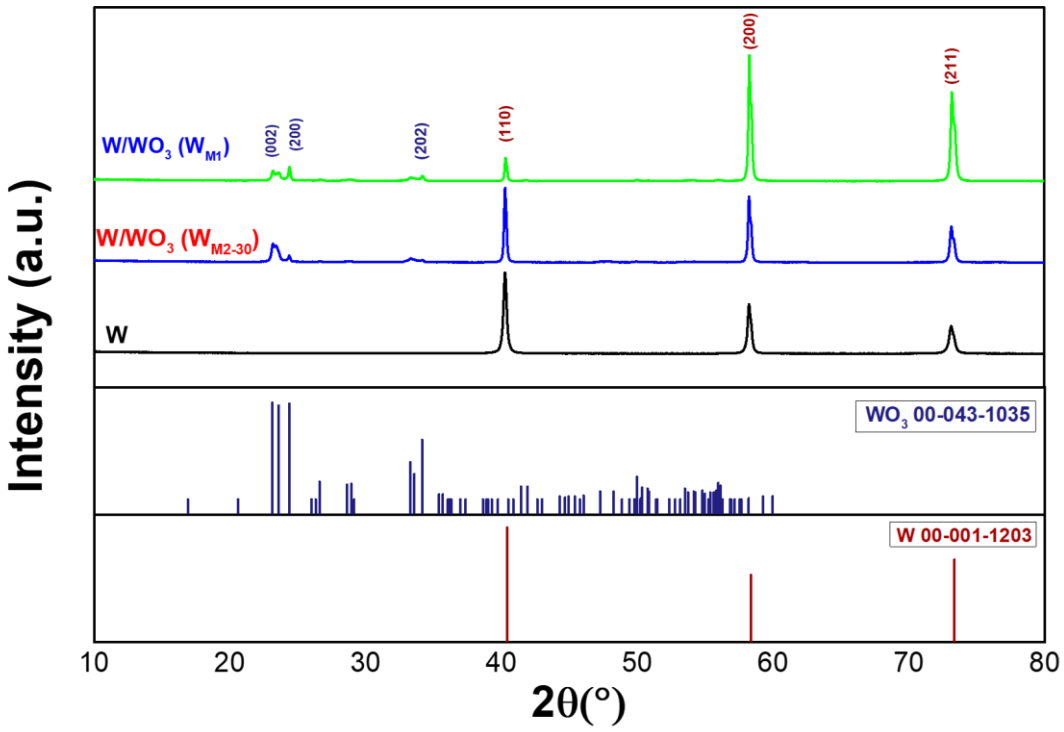
**Figura 17** - Mapeamento elementar do eletrodo de $WO_3$.




Fonte: Próprio autor.

O espectro de DRX foi utilizada para investigar a estrutura cristalina dos eletrodos (Figura 18). Para atribuição do tungstênio metálico proveniente da chapa de W usada como substrato foi utilizado a ficha cristalográfica 00-001-1203, onde, os picos de difração atribuídos foram 2θ: 40,4°,58,3° e 73,3°. Após a formação dos filmes, observa-se um agrupamento de picos localizados em 2θ: 23,1°,24,3° e 33,2°, onde foram referenciados a partir da ficha cristalográfica 00-043-1035, característico do $WO_3$ em sua fase monoclínica, fase fotoativa do óxido, evidenciando que os nanoporos de $WO_3$ foram cristalizados para essa fase após o tratamento térmico a 450°C(53,114).

**Figura 18** - Difração de Raios-X para W; $WO_3$ ($W_{M1}$) e $WO_3$ ($W_{M2\text{-}30}$).




Fonte: Próprio autor.

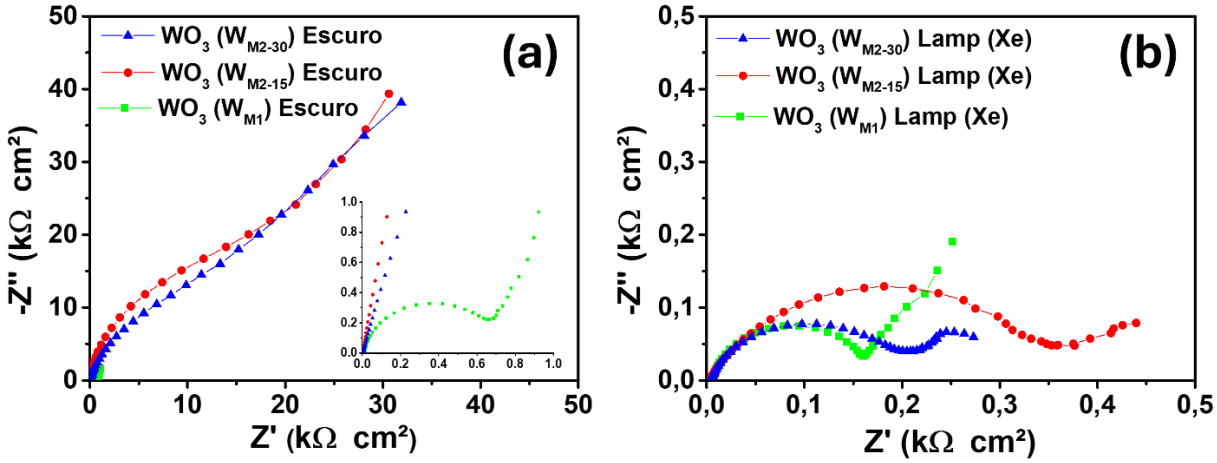
Conforme o difratograma não foram encontradas alterações significativas entre os materiais, indicando que o $WO_3$ mantém a mesma fase cristalográfica em ambas as metodologias, assim como na caracterização morfológica. Não foi apresentado o DRX do eletrodo $W_{M2\text{-}15}$, por apresentar estrutura similar ao $W_{M2\text{-}30}$.

### 4.1.2 Estudos eletroquímicos

Além do estudo da morfologia do eletrodo modificado, foi estudado também o comportamento da interface dos eletrodos comparando as metodologias, pela técnica EIS. A Figura 19 compara as curvas de EIS para os eletrodos de $W/WO_3$ ($W_{M1}$, $W_{M2\text{-}15}$ e $W_{M2\text{-}30}$), com e sem irradiação, os pontos de dispersão representam os dados originais e as linhas sólidas o processo de ajuste dos dados por meio do circuito equivalente. Os experimentos com irradiação de luz foram realizados utilizando um sistema ScienceTech equipado com uma lâmpada de Xenônio de 300 W com uma intensidade de irradiação de 100 $mW.cm^{-2}$ e um filtro solar AM1.5G, realizada em eletrólito 0,1 mol $L^{-1}$ $Na_2SO_4$.

Para os eletrodos de $W/WO_3$ no escuro, observa-se um gráfico de Nyquist com alta resistência de transferência de carga (Rtc), o que já era previsto uma vez que materiais semicondutores podem apresentar alta resistência de transferência de carga sem fotoativação(115), como é mostrado na Figura 19(a). A Figura 19(b) mostra os diagramas de Nyquist obtidos para sistemas sob irradiação UV-Vis com o auxílio de uma lâmpada Xe 300 W, onde ocorre diminuição significativa em Rct, indicando que aconteceu uma melhora na transferência de carga, consequentemente aumentando a condutividade elétrica (116). O diâmetro do semicírculo para o gráfico de Nyquist é característico da resistência a transferência de carga (Rct) e do processo de separação $e^-/h^+$ (117). Como observado na Figura 19, o eletrodo $WO_3$ ($W_{M1}$) exibe um semicírculo muito menor quando comparado as outras amostras, seguido do $WO_3$ ($W_{M2\text{-}30}$), e $WO_3$ ($W_{M2\text{-}15}$) respectivamente, indicando que o processo de anodização da metodologia melhora a separação e-/h+ e consequentemente reduz a resistência à transferência de carga.

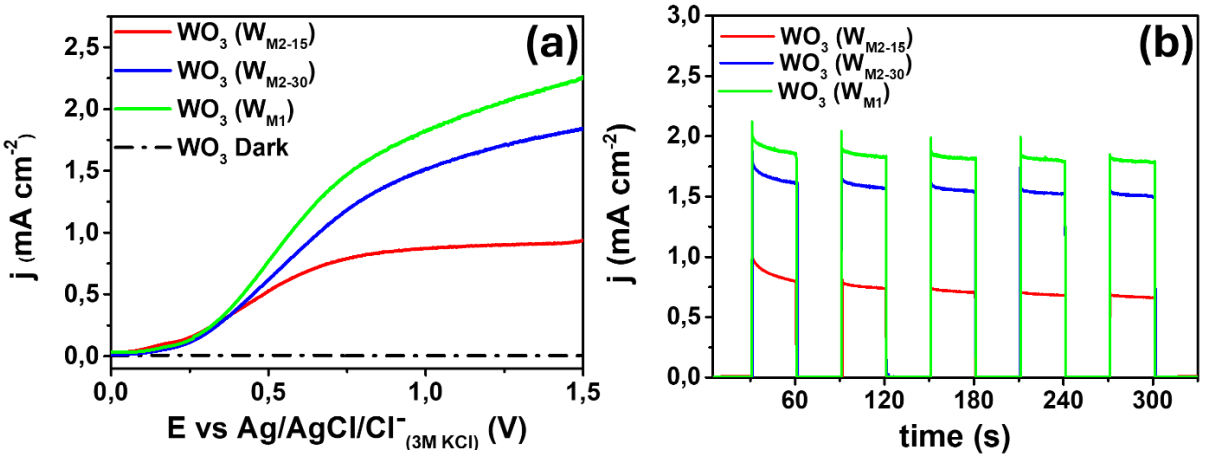
**Figura 19** - Gráficos de Nyquist em 0,1 mol $L^{-1}$ $Na_2SO_4$ na faixa de 10 kHz – 0,01 Hz, 0,5 V, para (a) Escuro - $WO_3$ ($W_{M1}$, $W_{M2-15}$ e $W_{M2-30}$); (b) Irradiação Xe 300 W/ 100 mW cm $^{-2}$ $WO_3$ ($W_{M1}$, $W_{M2-15}$ e $W_{M2-30}$).




Fonte: Próprio autor.

O desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos foram investigados por meio de VVL sob iluminação de uma fonte de arco curto de Xe 300 W e um filtro solar AM1.5G na faixa de potencial de -0,5 a +1,5 V vs. $Ag/AgCl_{(KCl\ 3M)}$. Para isso, curvas de densidade corrente vs. potencial e curvas densidade de corrente vs o tempo foram analisadas conforme apresentado na Figura 20.

**Figura 20** - (a) Voltamograma de varredura linear (curvas de fotocorrente) sob irradiação de uma fonte Xe de 300 W (b) Densidade de corrente transitória (j-t) sob irradiação de uma fonte Xe de 300 W.




Fonte: Próprio autor.

As curvas da Figura 20a mostram que na ausência de luz, a fotocorrente é praticamente negligenciável. No entanto, quando o eletrodo é exposto à radiação há um aumento pronunciado da fotocorrente em regiões de potencial positivo superiores ao potencial de banda plana, atribuída à geração do par e-/h+ fotogerados, mostrando que o eletrodo confeccionado se comporta como um fotoânodo(118). A separação de cargas propicia maior formação de lacunas, que são responsáveis pela oxidação da água e geração de radicais hidroxilas na superfície do eletrodo (53). O eletrodo $W_{M1}$ apresenta uma densidade de fotocorrente maior em comparação com os outros eletrodos, atingindo 2,3 ± 0,023 mA $cm^{-2}$, 60% maior do que a obtida para $W_{M2\text{-}15}$ e 21% maior do que $W_{M2\text{-}30}$.

A Figura 20b mostra claramente as diferenças nas fotorrespostas obtidas para cada semicondutor preparado sob um potencial aplicado de +1,0 V vs $Ag/AgCl_{(KCl\ 3M)}$, sob um simulador de luz solar (100 mW cm-2). Analisando os perfis de densidade de corrente sob iluminação intermitente nota-se que as fotocorrentes de ambos os eletrodos apresentam uma resposta rápida, estável e reprodutível ao longo do tempo, indicando excelente capacidade de permutação dos materiais sob incidência de luz, com exceção do eletrodo $W_{M1}$, que, apesar de apresentar altos valores de fotocorrente, apresenta uma pequena queda de corrente em relação aos outros eletrodos, com uma variação de 8,7% de densidade de corrente após 300s.

Apesar dos resultados expostos apresentarem melhores pontos para a metodologia do eletrodo $W_{M1}$, a falta de reprodutibilidade de síntese da metodologia acabou por dificultar o processo de construção e estudo deste eletrodo. Desse modo, avaliando os dados obtidos, a metodologia escolhida para prosseguimento da pesquisa foi a do eletrodo $W_{M2\text{-}30}$ que apresentou a segunda maior densidade de fotocorrente.

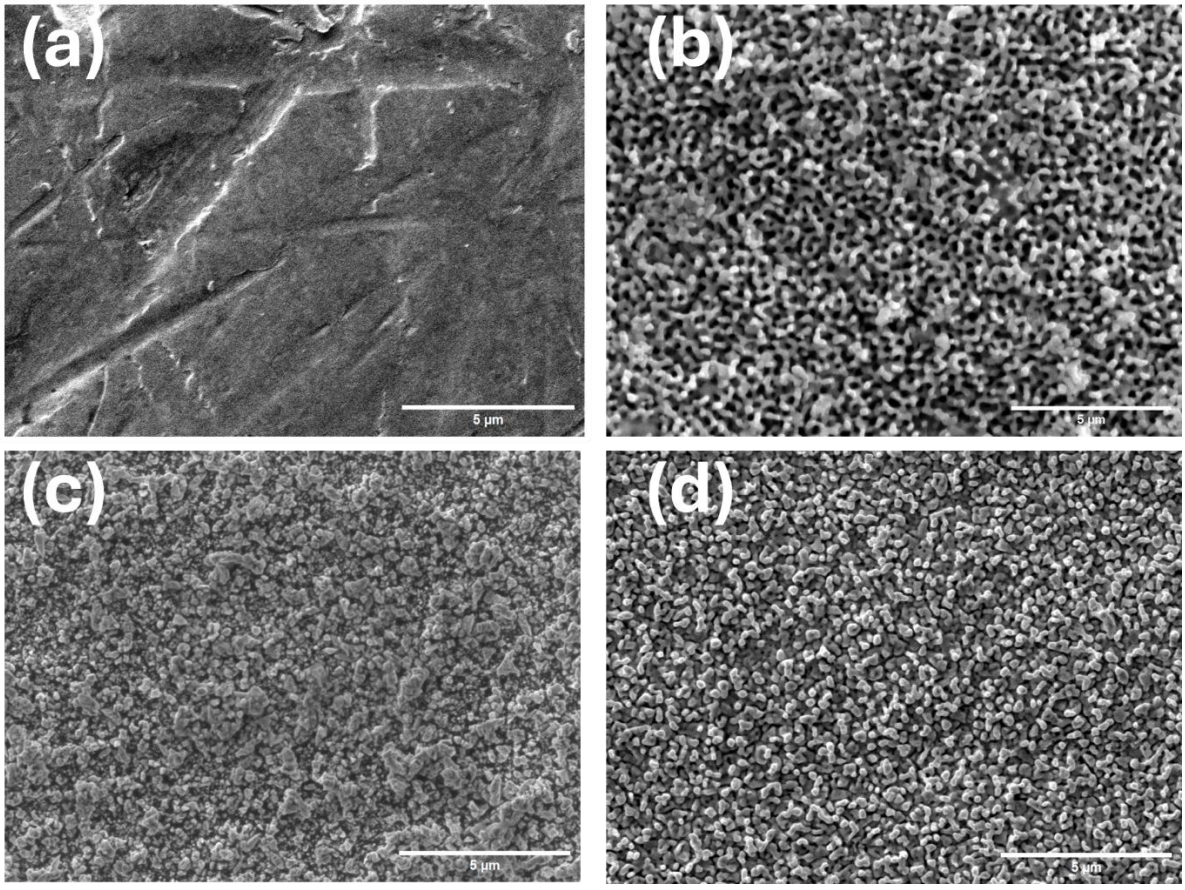
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO $W/WO_3/BIVO_4$

### 4.2.1 Morfologia e composição química

A deposição do semicondutor $BiVO_4$ foi realizada sob o semicondutor $W/WO_{3M2\text{-}30}$. A morfologia dos materiais sintetizados foi analisada a partir de imagens de MEV-FEG assim como os mapeamentos da composição química e das intensidades relativas aos átomos presentes em cada amostra, a fim de verificar a homogeneidade e composição de cada material sintetizado. Esses resultados são apresentados na

Figura 21. Pode-se observar na Figura 21a a superfície da placa de W relativamente lisa. Na Figura 21b observa-se a formação do filme de $WO_3$ como já discutido anteriormente. Na Figura 21c pode-se observar o filme de Bi metálico depositado via eletrodeposição por Cronoamperometria pulsada. O filme de Bi depositado tem uma estrutura dendrítica e compacta com alta cobertura e adesão, criando um filme uniforme e denso com alta área superficial (119). Essas características estão de acordo com as descritas na literatura para filmes obtidos pelo método de síntese empregado (77,118–120). Após a conversão térmica dos filmes de Bi metálico em $BiVO_4$, observa-se a perda das estruturas dendríticas, dando lugar a partículas nanométricas globulares interconectadas, resultando em altas áreas superficiais, formando uma estrutura monoclinica (77,119), como é demonstrado na Figura 20d.

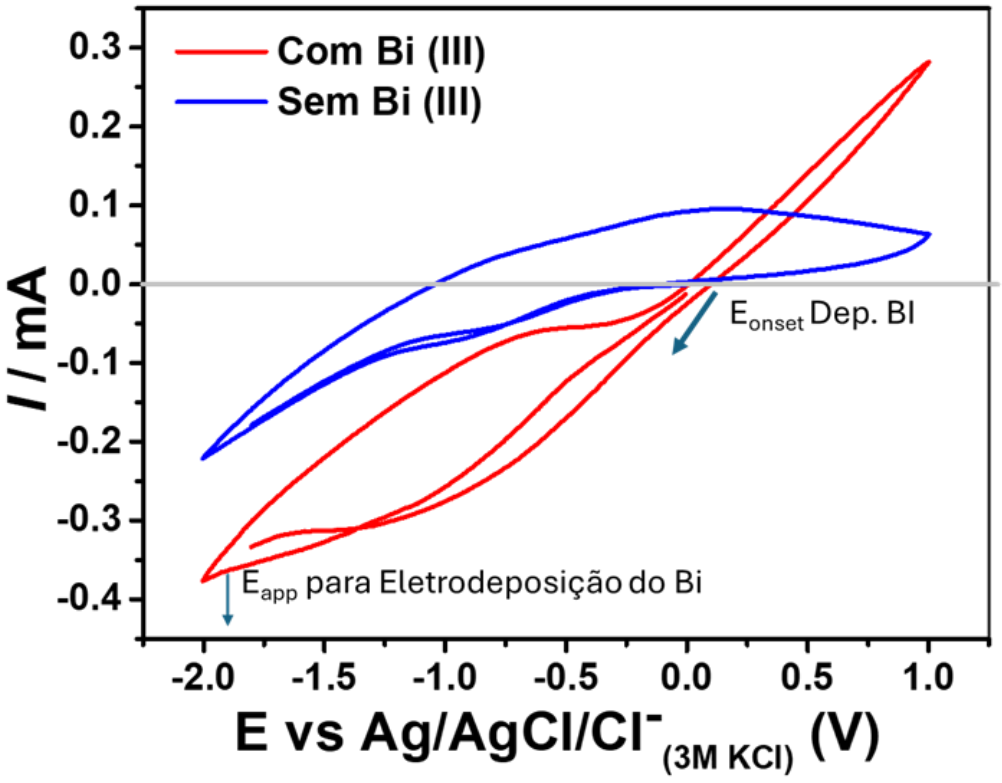
**Figura 21** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) para eletrodos de nanoporos de heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ com amplificação de 50.000X; (a) Folha de W; (b) $WO_3$; (c) $W/WO_3/Bi$; (d) $W/WO_3/BiVO_4$.




Fonte: Próprio autor.

Alguns aspectos da eletrodeposição do Bi levam à formação dendrítica na morfologia, como a alta viscosidade do PEG-400 e o sobrepotencial de -1,85 V usado no procedimento (Figura 22), o PEG-400 tem uma viscosidade 100 vezes maior do que água, desse modo, a difusão do Bi(III) na solução é lenta quando comparada a uma solução aquosa(121,122). Além disso, sob alto sobrepotencial, o processo de deposição e o transporte de massa é controlado e o depósito dendrítico é favorecido (121–123).

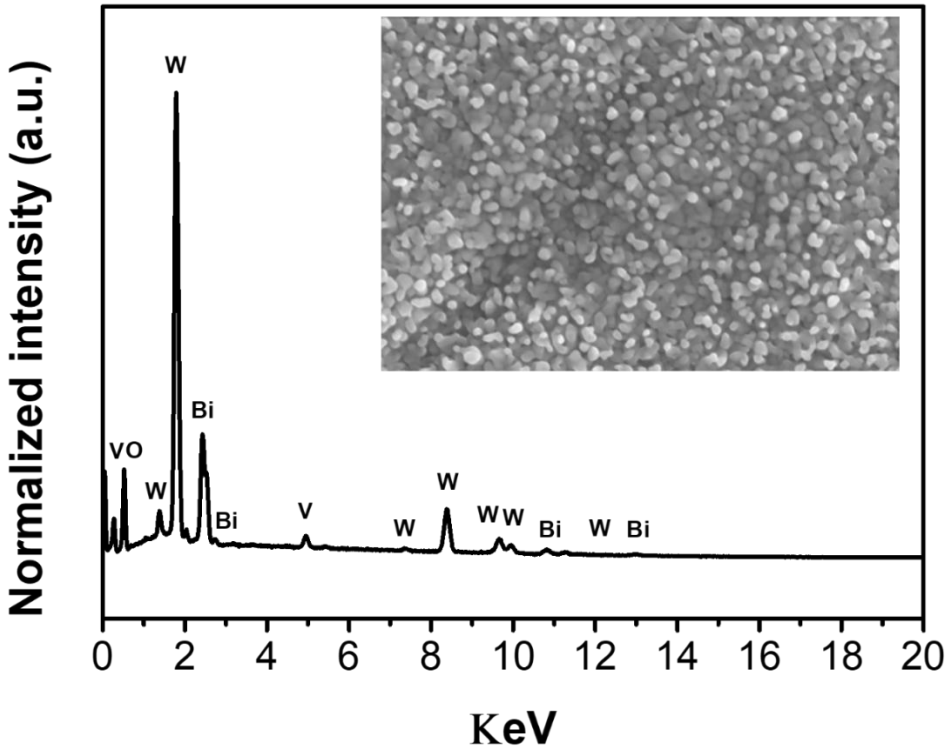
**Figura 22** - Voltametria cíclica para fotoanodo $WO_3$ a 5 mV $s^{-1}$ em 0,1 mol $L^{-1}$ $NaClO_4$ dissolvido em poli(etilenoglicol) peso molecular médio 400, na ausência (linha azul) e presença (linha vermelha) de 0,02 mol $L^{-1}$ $Bi(NO_3)_3$.




Fonte: Próprio autor.

Na Figura 23 é apresentado o espectro de EDS para o eletrodo de $W/WO_3/BiVO_4$. O espectro mostra a presença dos elementos tungstênio, oxigênio, vanádio e bismuto, sugerindo a formação da heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ sem presença de outros elementos.

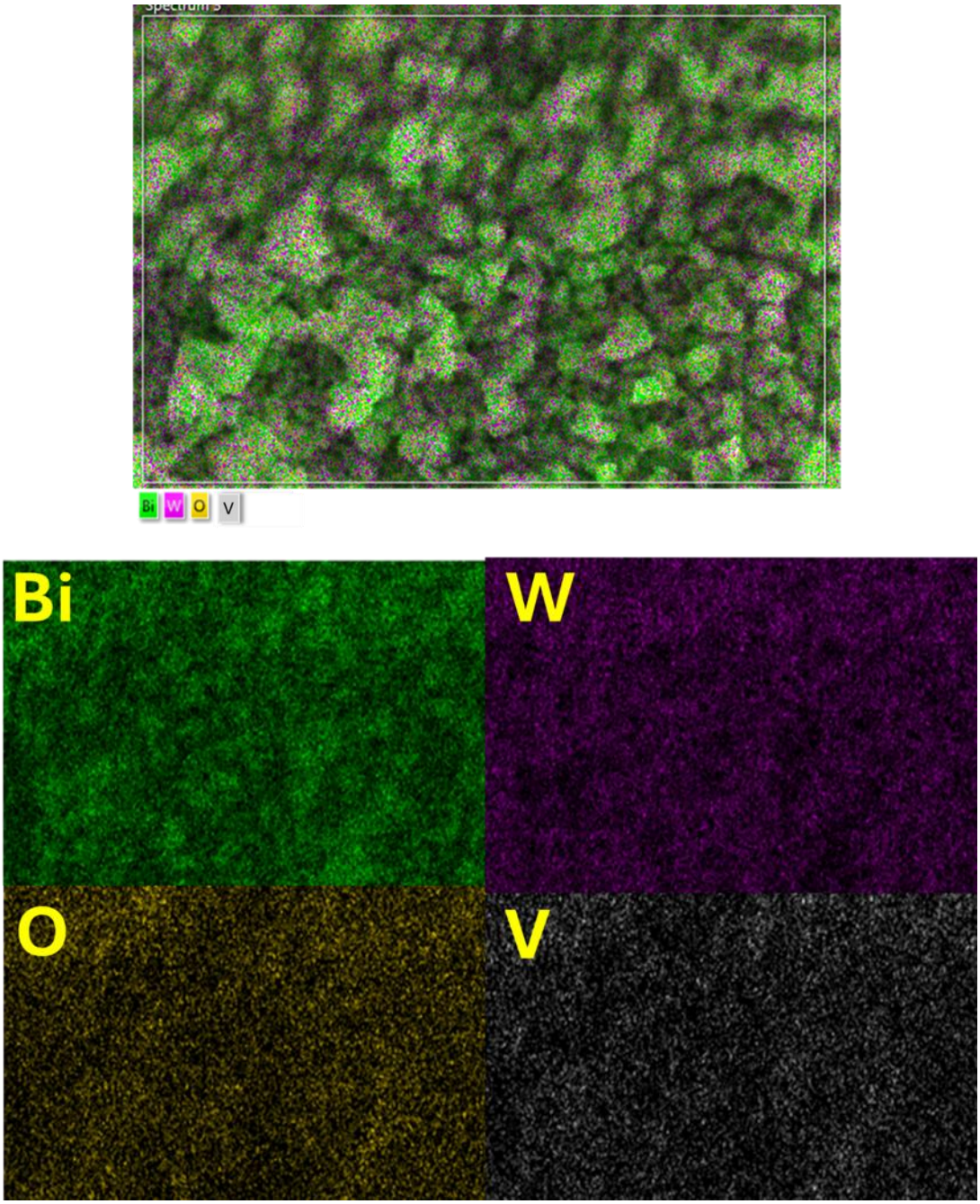
**Figura 23** - EDS dos eletrodos de $W/WO_3/BiVO_4$ com inset da imagem de MEV-FEG da região analisada.




Fonte: Próprio autor.

A Figura 24 mostra o mapa de distribuição elementar do eletrodo de heterojunção de $W/WO_3/BiVO_4$, o qual mostraram a presença dos elementos de Bi (Verde), W (Rosa), O (amarelo) e V (Cinza), de acordo com à composição da heterojunção.

**Figura 24** - Mapeamento elementar do eletrodo de $W/WO_3/BiVO_4$

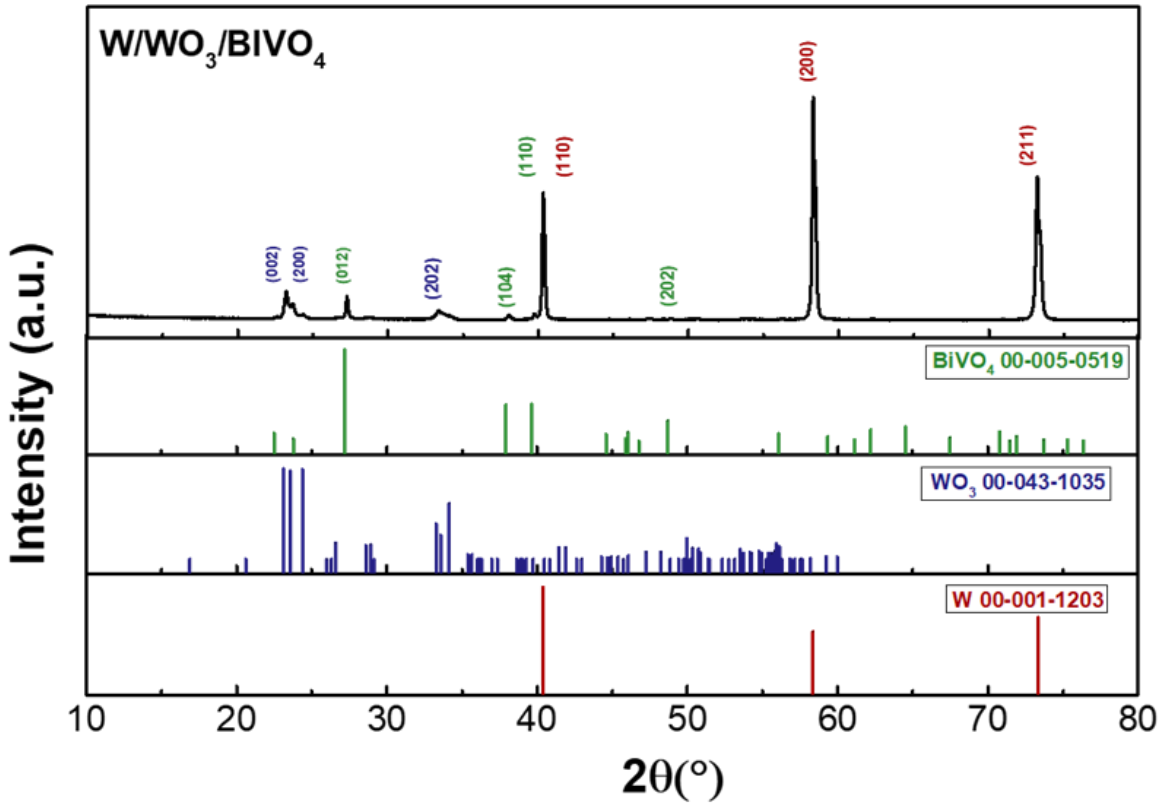



Fonte: Próprio autor

A Figura 25 mostra o difratograma de DRX do fotoânodo de heterojunção de $W/WO_3/BiVO_4$, que apresenta picos de difração característicos para $WO_3$ monoclínico e $BiVO_4$ monoclínico (77,118,119). Para atribuição do tungstênio metálico proveniente da chapa de W usada como substrato foi utilizado a ficha cristalográfica 00-001-1203, onde, os picos de difração atribuídos foram $2\theta$: 40,4°,58,3° e 73,3°. Após a formação dos filmes, observa-se um agrupamento de picos localizados em $2\theta$: 23,1°,24,3° e

33,2°, característico do $WO_3$ em sua fase monoclínica, fase fotoativa do óxido, evidenciando que os nanoporos de $WO_3$ foram cristalizados para essa fase após o recozimento a 450°C, foi utilizado a ficha cristalográfica 00-043-1035 (53). O $BiVO_4$ monoclínico apresenta picos característicos em 2θ: 27,1°,37,9°,39,6°e 48,7° foi utilizado a ficha cristalográfica 00-005-0519. A ausência de picos de difração de $V_2O_5$ demonstrou que a imersão do fotoanodo em 1,0 mol $L^{-1}$ NaOH para a dissolução do excesso de $V_2O_5$ foi efetivo.

**Figura 25** - Difração de Raios-X para a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$.

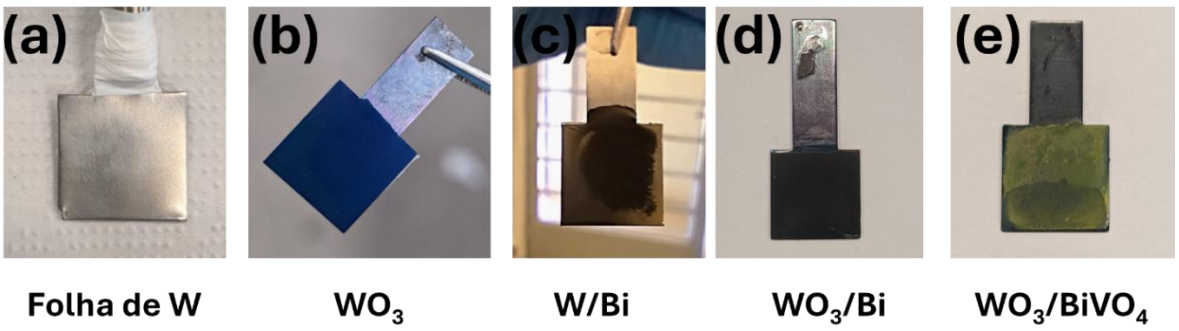



Fonte: Próprio autor.

As imagens fotográficas dos fotoanodos resultantes após cada etapa de produção podem ser observadas na Figura 26. O filme $WO_3$ é Azul (Figura 26b) e exibe o efeito eletrocrômico esperado sob anodização. A tentativa de eletrodeposição de bismuto metálico diretamente sobre o substrato de W não apresentou aderência satisfatória. Isso pode estar relacionado à alta densidade eletrônica da superfície do W, que dificulta a nucleação homogênea do Bi, além da possível formação de uma camada passivadora durante o processo, o W tem uma

superfície altamente compacta e com baixa energia de adesão para certos metais, dificultando que o bismuto nucleie de forma estável e se fixe ao substrato (113). Como resultado, o depósito se mostrou frágil e facilmente destacável (Figura 26c). A deposição de Bi com carga de -50 mC $cm^{-2}$ por voltametria pulsada causa a redução de $Bi^{3+}$ para Bi metálico, formando a coloração observada na Figura 26d. O efeito eletrocrômico exibido pelo $WO_3$ está relacionado a dois efeitos associados, o acúmulo de elétrons em estados de superfície próximos à banda de condução e a compensação de carga pela inserção de íons em locais intersticiais (124). Dessa forma o efeito eletrocrômico no $WO_3$ influencia a modulação reversível das propriedades ópticas (transparência, absorção e refletância) do material quando submetido a um potencial elétrico.

**Figura 26**- Imagens dos fotoanodos em diferentes etapas de produção. (a) Folha de Tungstênio (W), (b) Folha de W após anodização, formado o $W/WO_3$, (c) W/Bi e (d) $W/WO_3/Bi$ ambos após eletrodeposição de Bi a -1,85 V vs Ag/AgCl em 0,1 mol $L^{-1}$ $NaClO_4$ + $Bi(NO_3)_3$ dissolvido em PEG-400 e (e) $W/WO_3/BiVO_4$ após imersão por 05 min em 1,0 mol $L^{-1}$ NaOH.




Fonte: Próprio autor.

### 4.2.2 Propriedades ópticas

A análise de reflectância difusa por espectroscopia UV-Vis (230–800 nm) foi empregada para investigar as propriedades ópticas e estimar a energia de Ebg dos fotoânodos de $WO_3$ e da heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$. Conforme mostrado na Figura 27a, o eletrodo de $W/WO_3$ apresenta forte absorção na região do ultravioleta ($\lambda$ < 400 nm), característica de semicondutores de largo Ebg. No entanto, observa-se também uma absorção residual no visível. Por outro lado, o eletrodo de $W/WO_3/BiVO_4$

exibe uma absorção significativamente mais intensa na região do visível, comportamento compatível com a presença de $BiVO_4$ e em concordância com dados reportados na literatura (77,119,120).

Para estimar o Ebg dos materiais, utilizou-se a função de Kubelka–Munk, que relaciona a reflectância difusa (R) ao coeficiente de absorção aparente (F(R)), conforme a equação 19.

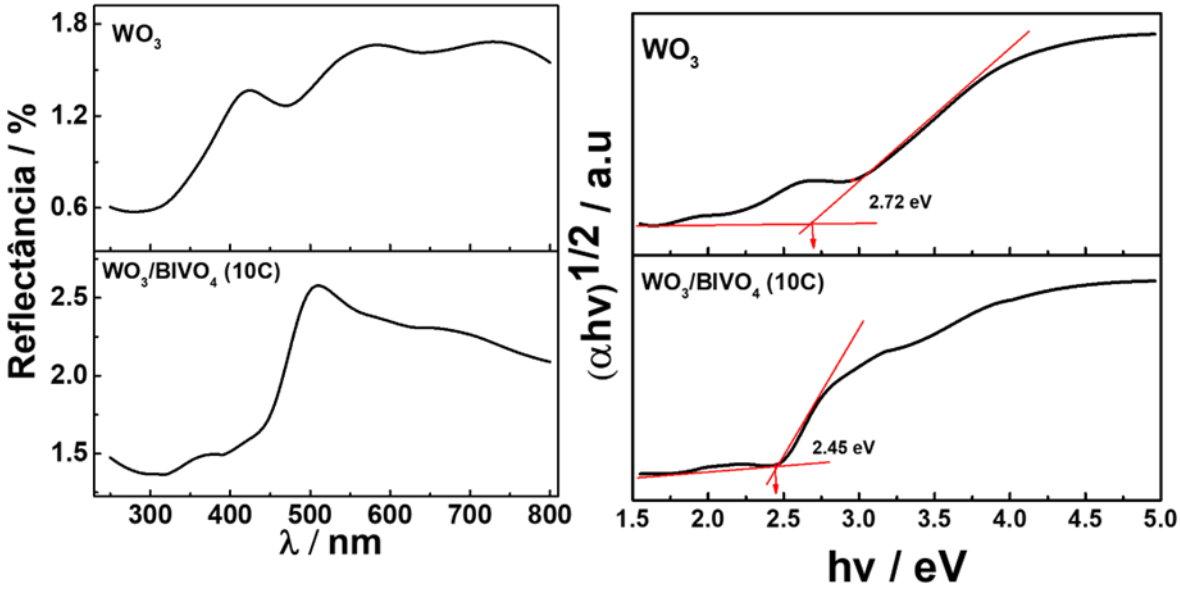
$$F(R) = \frac{(1-R)2}{2R} \tag{19}$$

Essa transformação permite converter os espectros de reflectância em espectros de absorção equivalentes, viabilizando a aplicação do método de Tauc. A equação de Tauc modificada para reflectância difusa é expressa conforme a equação 20:

$$[F(R)\cdot hv]^{\gamma} = A(hv - Ebg) \tag{20}$$

Onde hv é a energia do fóton, A é uma constante relacionada as propriedades opticas, e γ = 2 foi adotado com base na literatura para transições indiretas permitidas, como é o caso do $BiVO_4$ (125). A partir da extrapolação linear da região linear do gráfico de Tauc (Figura 27b), foram estimados os valores de band gap de 2,72 eV para o $WO_3$ e 2,45 eV para a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$. Esses valores estão de acordo com os reportados para a fase monoclínica de $BiVO_4$, reforçando a formação da estrutura desejada nos materiais preparados (77).

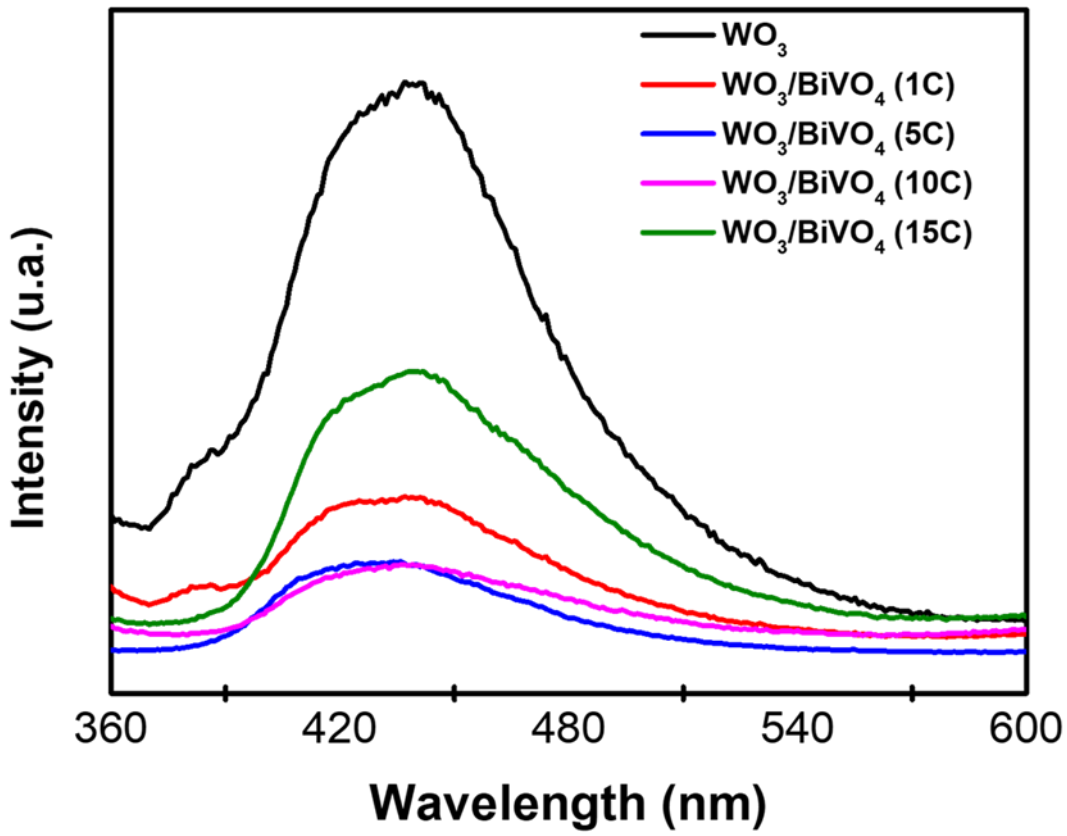
**Figura 27** - Curva de reflectância difusa obtida para os eletrodos de W/$WO_3$ e W/$WO_3$/$BiVO_4$ (a). Gráfico de Tauc construído para o cálculo do band gap dos eletrodos de W/$WO_3$ e W/$WO_3$/$BiVO_4$ (b).




Fonte: Próprio autor.

A Figura 28, mostra os espectros de Fotoluminescência (PL) para os eletrodos $WO_3$ e W/$WO_3$/$BiVO_4$ preparados com 1 camada (1C), 5 camadas (5C), 10 camadas (10C) e 15 camadas (15C) a 10 K. Os picos de PL em ~430 e 465 nm são atribuídos às emissões de borda de banda próxima de $WO_3$ e $BiVO_4$, respectivamente. As emissões amplas em comprimentos de onda longos podem ser atribuídas a altos índices de recombinações de carga e vacâncias (126). Curiosamente, a intensidade de emissão de ambas as amostras dentro das heteroestruturas diminui significativamente com o aumento de camadas de $BiVO_4$, de 1C a 10C, voltando a aumentar a intensidade de emissão a partir de 15C. Esses fatos indicam que os processos de recombinação de portadores fotogerados em $BiVO_4$ e $WO_3$ são suprimidos acentuadamente, principalmente nos eletrodos de 5C e 10C. Consequentemente, o efeito de extinção de PL acima mencionado nas heteroestruturas sugere que as cargas fotoexcitadas são transferidas através da interface e resultam em uma separação eficiente de elétrons e lacunas na heterojunção, obtendo melhor resultado na heterojunção do fotoanodo W/$WO_3$/$BiVO_4$ (10C).

**Figura 28** - Espectros PL (Fotoluminescência) de $WO_3$, $W/WO_3/BiVO_4$ (1C), $W/WO_3/BiVO_4$ (5C), $W/WO_3/BiVO_4$ (10C) e $W/WO_3/BiVO_4$ (15C) a 10 K, de 360 a 600 nm.



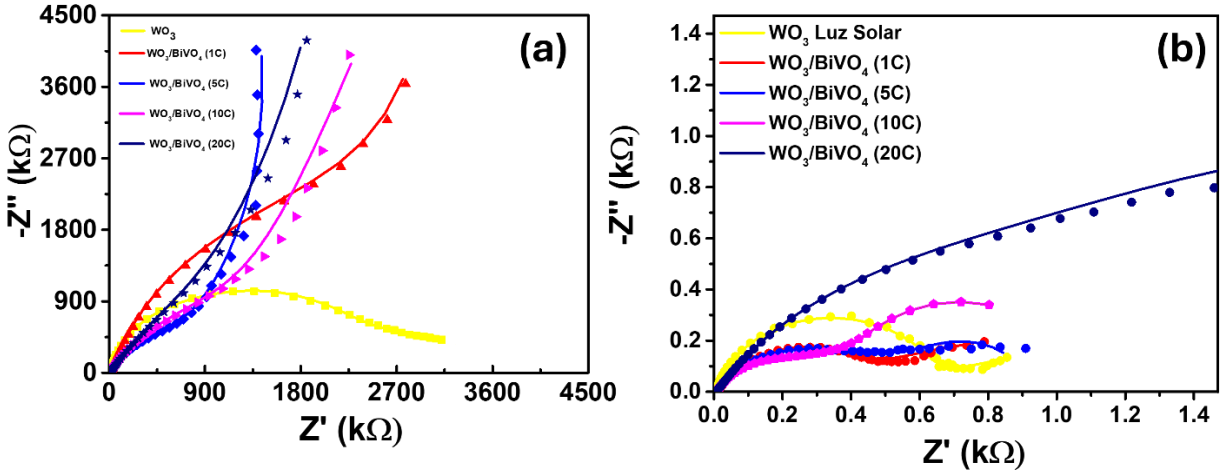

Fonte: Próprio autor.

### 4.2.3 Estudos eletroquímicos

Além do estudo da morfologia da heterojunção, foi estudado também o comportamento da interface dos eletrodos comparando a quantidade de camadas de $BiVO_4$ adicionadas no $WO_3$, pela técnica de EIS. A Figura 29 compara as curvas de EIS para o eletrodo de $W/WO_3/BiVO_4$ (1C, 5C, 10C e 20C) e o eletrodo de $WO_3$ com e sem irradiação. Os experimentos com irradiação de luz foram realizados utilizando um sistema ScienceTech equipado com uma lâmpada de Xenônio de 300 W com uma intensidade de irradiação de 100 $mW.cm^{-2}$ e um filtro solar AM1.5G, realizada em eletrólito 0,1 mol $L^{-1}$ $Na_2SO_4$. Para os fotoânodos no escuro, observa-se um gráfico de Nyquist com alta Rtc, o que já era previsto uma vez que materiais semicondutores podem apresentar alta resistência de transferência de carga sem fotoativação (127),

como é mostrado na Figura 29a.

**Figura 29** - Gráficos de Nyquist resultantes de medições EIS em 0,1 mol $L^{-1}$ $Na_2SO_4$ na faixa de 10 kHz – 0,01 Hz na faixa de 10 kHz - 0,01 Hz, com perturbação de 0,5 mV, para (a) Escuro - $W/WO_3/BiVO_4$ (1C, 5C, 10C e 20C) e o eletrodo de $WO_3$; (b) Irradiação com simulador solar com filtro solar AM1.5G - $W/WO_3/BiVO_4$ (1C, 5C, 10C e 20C) e o eletrodo de $WO_3$.

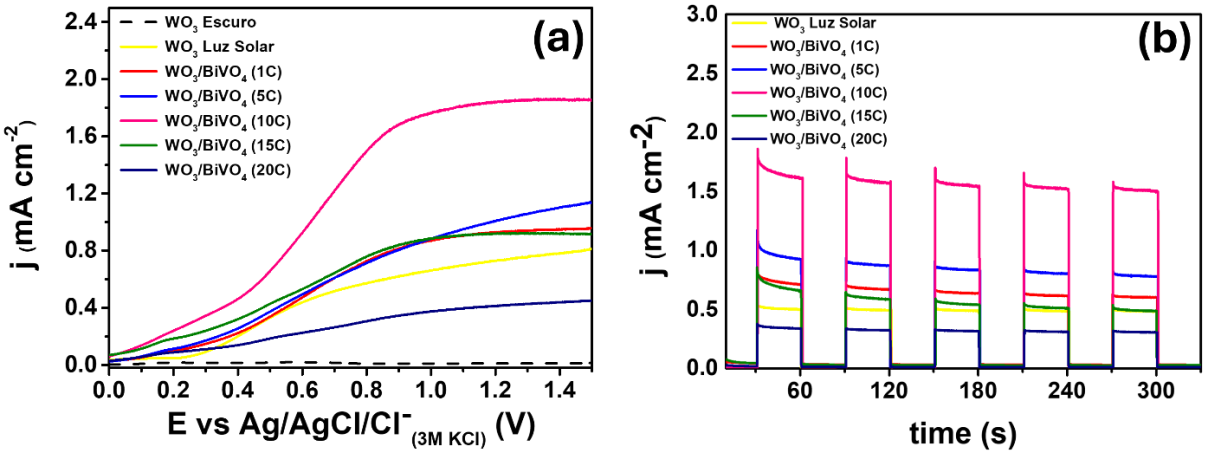



Fonte: Próprio autor.

A Figura 29b mostra os diagramas de Nyquist obtidos para sistemas sob irradiação visivel, onde ocorre uma diminuição significativa de Rct, principalmente para o eletrodo de heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ (10C), indicando que aconteceu uma melhora na transferência de carga entre a superfície do eletrodo e o eletrólito, o que também corrobora com os dados de PL (77,115,127).

O desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos foram investigados por meio de VVL sob iluminação de uma fonte de arco curto de Xe 300 W e um filtro solar AM1.5G na faixa de potencial de -0,5 a +1,5 V vs. Ag/AgCl(KCl 3M). Para isso, curvas de densidade corrente vs. potencial e curvas densidade de corrente vs o tempo foram analisadas conforme apresentado na Figura 30.

**Figura 30** - a) Voltamograma de varredura linear (curvas de fotocorrente) sob irradiação com simulador solar com filtro solar AM1.5G e b) densidade de corrente transitória (j-t) sob Irradiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, todos em eletrólito $Na_2SO_4$ 0,1 mol $L^{-1}$.




Fonte: Próprio autor.

Assim como é observado na Figura 30a, após a deposição de $BiVO_4$ os eletrodos mostram uma fotocorrente praticamente negligenciável na ausência de luz. No entanto, quando os eletrodos são expostos à radiação visível há um aumento pronunciado da fotocorrente em potenciais positivos, mostrando que os eletrodos de heterojunção confeccionados se comportam como fotoânodos. Isso se dá pelos mesmos motivos discutidos para o eletrodo de $WO_3$. Na Figura 30a, as curvas mostram um aumento na densidade de fotocorrente junto com o aumento do potencial elétrico, com uma densidade de fotocorrente maior para o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$ (10C), atingindo 1,8 ± 0,018 mA $cm^{-2}$, um valor 157,14% maior do que comparado somente com o $W/WO_3$ sem modificação, que apresentou 0,007 mA $cm^{-2}$.

Analisando os perfis de densidade de corrente sob iluminação intermitente (liga-desliga) em 1,0 V vs $Ag/AgCl_{(KCl\ 3M)}$ como é observado na Figura 30b nota-se que as fotocorrentes de ambos os eletrodos apresentam uma resposta rápida, estável e reprodutível ao longo do tempo, indicando excelente capacidade de permutação de cargas entre os materiais sob incidência de luz, com o resultado corraborando mais uma vez positivamente para o eletrodo de heterojunção de $W/WO_3/BiVO_4$ (10C) .

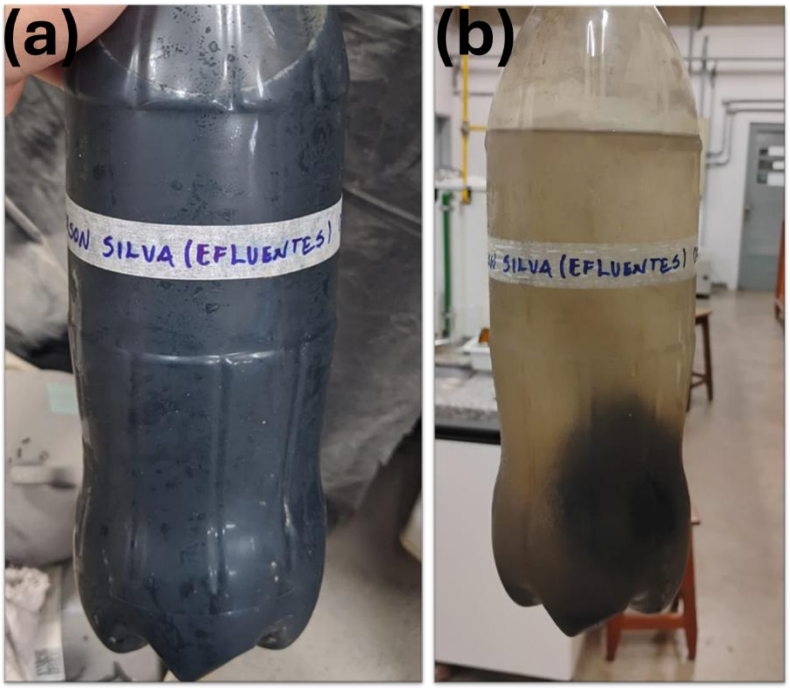
Os resultados de EIS e PL neste estudo confirmam que o eletrodo de $W/WO_3/BiVO_4$ (10C) possui melhor condutividade elétrica que os demais, ou seja, o proceso de transferência de elétrons é acelerado neste material e a recombinação das

cargas é suprimida, o que contribui consequentemente no aumento da fotocorrente, e mostram-se promissores para a aplicação.

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL PARA REMEDIAÇÃO

As Tabelas 5 e 6 apresentam alguns parâmetros físico-químicos correspondentes ao efluente têxtil. Entre as características, pode-se observar que apresenta condutividade mediana e pH próximo à neutralidade, mas valores relativamente altos de carbono orgânico total, DQO, cor e turbidez. A alta turbidez e alta coloração desfavorecem a utilização de técnicas de tratamento baseadas em irradiação, já que há pouca penetração da luz nessas soluções, dessa forma, por apresentar uma intensa quantidade de sólidos suspensos, foi optado por trabalhar com o sobrenadante, sem que houvesse a necessidade de realização de nenhum método físico para isso, apenas a decantação natural da amostra, como é observado na figura 31b.

**Figura 31** – Efluente real têxtil (a) antes e (b) após a decantação.




Fonte: Próprio autor.

**Tabela 5** - Parâmetros físico-químicos do efluente real têxtil antes do tratamento por FEC (resultados de medidas em triplicata).

| **Turbidez (NTU)** | **pH** | **Condutividade (µS/cm)** | **Cor (PCU)** | **DQO ($mg\ L^{-1}$)** | **NPOC ($mg\ L^{-1}$)** |
|---|---|---|---|---|---|
| 176,1 ± 4,1 | 8,3 ± 0,15 | 855,5 ± 2 | 350,3 ± 5,1 | 629,76 ± 5,14 | 316,3 ± 0,72 |

Fonte: Próprio autor

**Tabela 6** - Parâmetros físico-químicos do efluente real têxtil antes do tratamento por FEC (resultados de medidas em triplicata).

| **Temperatura (°C)** | **SST (g/L)** | **SSV (g/L)** | **SSF (g/L)** |
|---|---|---|---|
| 25 | 4,66 ± 2,4 | 3,0 ± 1,6 | 1,66 ± 2,1 |

Fonte: Próprio autor.

## 4.4 DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DO EFLUENTE REAL TÊXTIL

Com o objetivo de avaliar e maximizar a eficiência do sistema fotoeletrocatalítico baseado no eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$ para a aplicação no tratamento de um efluente real têxtil, foram conduzidas quatro etapas sequenciais de otimização experimental. Essas etapas foram cuidadosamente delineadas a partir dos desafios inerentes à degradação de poluentes em matrizes complexas, como os efluentes industriais têxteis, que frequentemente apresentam alta carga orgânica, presença de corantes resistentes, pH alcalino e baixa condutividade elétrica (21,128,129).

A primeira etapa centrou-se na otimização das condições eletrolíticas do sistema. Considerando que o efluente foi utilizado em sua forma bruta, sem qualquer ajuste de pH ou adição prévia de eletrólito de suporte, investigou-se o impacto da presença de $Na_2SO_4$ em diferentes concentrações (0,001, 0,05 e 0,1 $mol\ L^{-1}$), bem como a influência da agitação magnética na eficiência do processo. Essa etapa teve como foco avaliar se a introdução de um eletrólito de suporte seria necessária para promover a condução elétrica adequada e a difusão de espécies reativas no meio.

Na segunda etapa, procedeu-se à otimização do potencial aplicado durante a fotoeletrocatálise. Foram testados diferentes valores de tensão (0,8 a 1,4 V vs. $Ag/AgCl_{(KCl\ 3M)}$), com o intuito de identificar a condição eletroquímica ideal para

maximizar a geração de espécies oxidantes e, assim, intensificar a degradação da matéria orgânica.

A terceira etapa consistiu na determinação do tempo de reação necessário para garantir a eficiência do processo. Foram realizados experimentos em intervalos de 1, 2, 4, 6, 12 e 24 horas, possibilitando a análise da cinética de degradação sob as condições previamente otimizadas de eletrólito e potencial. Essa análise foi fundamental para identificar o ponto de equilíbrio entre eficiência e viabilidade operacional.

Por fim, a quarta etapa teve como objetivo a avaliação da atuação isolada do óxido semicondutor $WO_3$ e de diferentes modos de ação (F, FC e EL), permitindo uma análise comparativa do desempenho do sistema tradicional em relação à heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ aplicada na FEC. Essa abordagem foi essencial para comprovar os benefícios sinérgicos da estrutura heterogênea proposta.

Ao longo destas etapas, foram utilizados diferentes parâmetros analíticos, como DQO, NPOC, turbidez, absorbância UV-Vis, pH e condutividade elétrica, para embasar de forma quantitativa e qualitativa o comportamento do sistema em cada condição testada. Os resultados obtidos são discutidos a seguir, com base nas evidências experimentais e respaldo da literatura.

### 4.4.1 Otimização do eletrólito na FEC com $W/WO_3/BIVO_4$

Nesta etapa, foram avaliadas diferentes condições eletrolíticas no tratamento de um efluente real têxtil por meio da técnica de fotoeletrocatálise, utilizando como eletrodo ativo a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$. A escolha desse material deve-se à sua arquitetura heteroestruturada, que favorece a separação eficiente dos pares elétron-lacuna gerados sob irradiação luminosa, aumentando a geração de espécies reativas, como os radicais hidroxila, fundamentais na degradação de poluentes orgânicos persistentes (53,77), essa afirmação está embasada nos resultados de caracterização da heterojunção, discutidos nas seções 4.1 e 4.2, onde investigou-se a combinação da heterojunção que apresentaram melhor desempenho como fotoânodo.

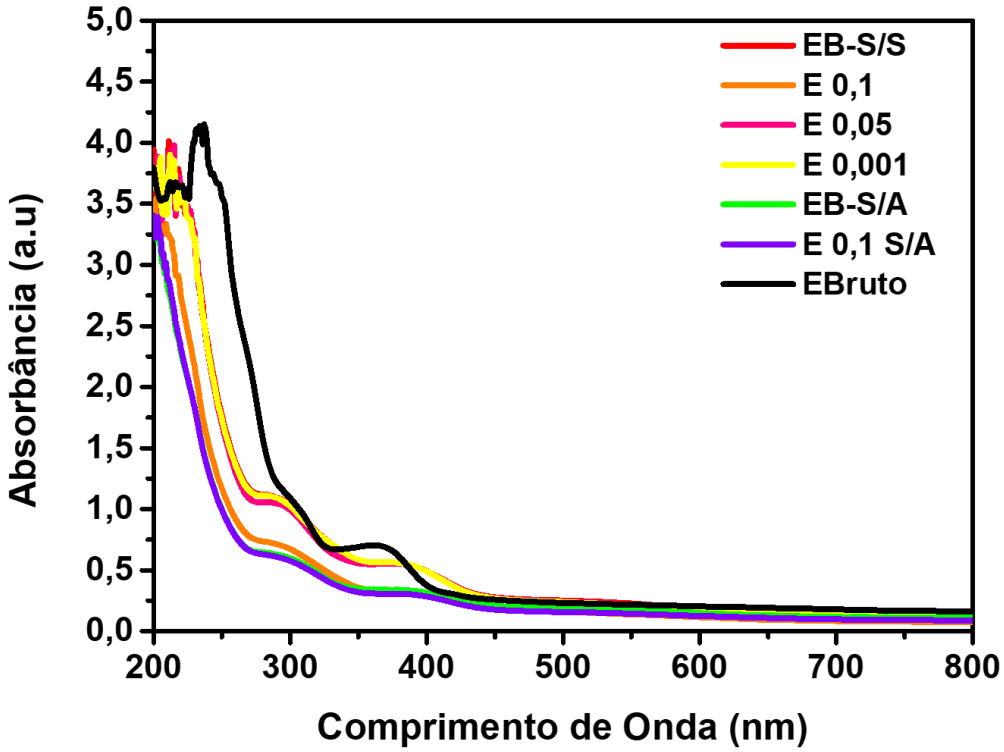
O pH apresenta significativa importância na fotocatálise (101,131–134), visto que ele influencia na distribuição de cargas da superfície do semicondutor, afetando a transferência interfacial dos elétrons e, portanto o processo oxidativo (101). Entretanto, neste trabalho optou-se por continuar os experimentos utilizando o pH 8,3,

com o objetivo de manter as características reais do efluente industrial. Trabalhar com o pH original evita distorções nas condições operacionais e torna os resultados mais representativos para aplicações em escala real. Além disso, o catalisador utilizado, $W/WO_3/BiVO_4$, apresenta atividade fotocatalítica eficiente mesmo em meio alcalino, como demonstrado em estudos prévios com materiais semelhantes (101).

Foram testadas sete condições experimentais: o efluente bruto (EBruto) como branco, o efluente bruto sem adição de sal (EB-S/S), as soluções com adição de $Na_2SO_4$ nas concentrações de 0,001 mol $L^{-1}$ (E0,001), 0,05 mol $L^{-1}$ (E0,05) e 0,1 mol $L^{-1}$ (E0,1), ambos sob agitação eletromagnética, bem como duas condições sem agitação, onde, EB-S/A (efluente bruto sem sal e sem agitação) e E0,1-S/A (com 0,1 mol $L^{-1}$ de $Na_2SO_4$, também sem agitação). As análises de DQO, NPOC, turbidez e absorbância UV-Vis foram utilizadas como base para a avaliação da eficiência do processo.

Foi avaliada  a descoloração do efluente real têxtil, a perda da coloração indica a ruptura do grupo cromóforo, o que é um indício da quebra da molécula. Entretanto, apenas a descoloração não garante a degradação total dos corantes, uma vez que se trata de moléculas de elevado peso molecular e que possuem estruturas difíceis de serem completamente atacadas pelos radicais oxidantes (4). A oxidação parcial dos corantes pode gerar subprodutos mais tóxicos que os próprios corantes, como as aminas aromáticas (4,13,21). Assim, para confirmar a degradação parcial do efluente têxtil, a partir da otimização dessa etapa, as amostras antes e após o tratamento fotoeletrocatalítico, utilizando as condições descritas, foram analisadas por Espectrometria UV-Vis (Figura 32).

**Figura 32** - Espectro na região do UV/Vis das amostras de EBruto (efluente bruto) como branco, EB-S/S (efluente bruto sem adição de sal), as soluções com adição de $Na_2SO_4$ nas concentrações de 0,001 mol $L^{-1}$ (E0,001), 0,05 mol $L^{-1}$ (E0,05) e 0,1 mol $L^{-1}$ (E0,1), ambos sob agitação eletromagnética, bem como duas condições sem agitação, onde, EB-S/A (efluente bruto sem sal e sem agitação) e E0,1-S/A (com 0,1 mol $L^{-1}$ de $Na_2SO_4$, também sem agitação), antes e após o tratamento por FEC utilizando o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, por 2h.




Fonte: Próprio autor.

Com base na Figura 32, é possível observar a influência das diferentes condições experimentais na eficiência da FEC, após 2 h de tratamento, utilizando o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$. O espectro obtido para o EBruto serviu como branco, representando o estado inicial do poluente antes do tratamento. As demais curvas indicam reduções progressivas na absorbância, refletindo a remoção de compostos orgânicos, especialmente corantes, que absorvem na região visível do espectro. Entre as condições testadas, o maior decréscimo na intensidade de absorbância ocorreu na amostra EB-S/A, evidenciando essa como a condição de maior eficiência de degradação. Esse resultado sugere que a ausência de sal e de agitação favoreceu a

estabilidade da zona de difusão e evitou interferências na superfície do catalisador, maximizando a atuação das espécies reativas geradas durante o processo FEC.

Constata-se que o efluente apresenta três bandas intensas de absorção, duas localizadas na região do ultravioleta (240 nm), o segundo em 320 nm e outra na região do visível (370 nm). A avaliação da descoloração do efluente, realizada anteriormente, indicou a diminuição da absorbância de 68,75% na região do visível. Entretanto, o sinal da absorbância na região ultravioleta está relacionado com as ligações do anel aromático (4,13,128,130) e como consequência da redução deste sinal (cerca de 41,6% na redução do sinal centrado em 320 nm, e 27,7% em 240 nm) infere-se que possivelmente os anéis aromáticos foram fragmentados, originando compostos mais fáceis de degradar.

Essas faixas indicam a presença de grupos cromóforos típicos, conforme amplamente descrito na literatura. A absorção em 240 nm sugere estruturas aromáticas simples e ligações duplas não conjugadas, enquanto a banda em 320 nm é compatível com sistemas conjugados mais extensos e corantes azo, e a absorção em 370 nm está associada a cromóforos mais complexos como antraquinonas e triarilmetanos, presentes em corantes reativos e dispersos comuns na indústria têxtil. Dessa forma, mesmo sem a identificação exata das moléculas presentes, é possível inferir, com base nos comprimentos de onda e no suporte bibliográfico, os tipos prováveis de corantes e grupos cromóforos envolvidos, conforme organizado na Tabela 7.

**Tabela 7** – Correlação entre as bandas de absorção UV-VIS e estruturas cromóforas em corantes têxteis.

| Comprimento de onda (nm) | Grupo Cromóforo Principal | Tipo de Transição Eletrônica | Exemplos de Corantes | Referência |
|---|---|---|---|---|
| ~240 | Anéis aromáticos simples (benzeno, fenol) | $\pi \rightarrow \pi^*$ | Benzeno, Fenol Red, Tolueno azul | (4,131) |
| ~240 | Grupos C=C e C=O (não conjugados) | $\pi \rightarrow \pi^*$ | Corantes com alquenos/arilcetonas | (4) |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ~320 | Sistemas aromáticos conjugados | π → π*<br>n → π* | Naftol Blue Black, Methyl Orange, Reactive Black 5 | (4,132,133) |
| ~320 | Cromóforos azo (-N=N-) | π → π* | Acid Red 14, Congo Red | (4,134) |
| ~370 | Azo + anéis aromáticos (alta conjugação) | π → π* | Reactive Orange 16, Direct Blue 1, Amaranth | (4,135,136) |
| ~370 | Antraquinonas | π → π*<br>n → π* | Reactive Blue 4, Disperse Blue 1, Alizarin Red S | (135–138) |
| ~370 | Triarilmetanos | π → π* | Crystal Violet, Malachite Green, Brilliant Green | (139) |

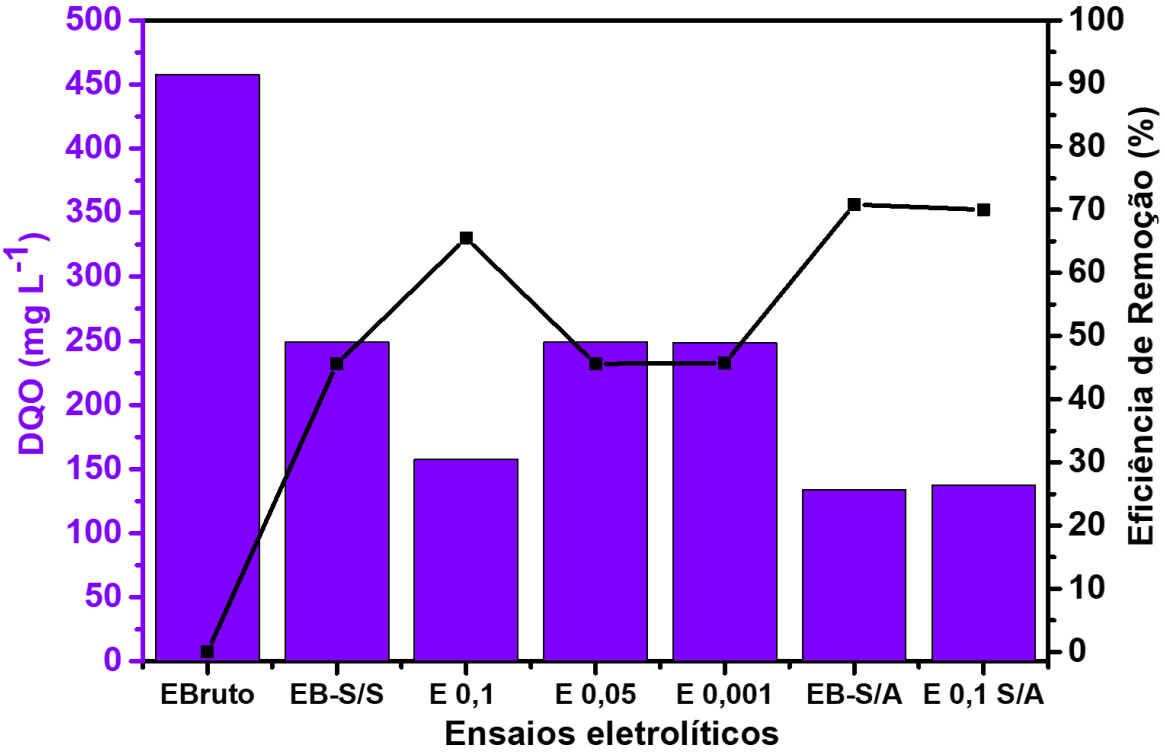
Fonte: Próprio autor.

Já as condições com adição de $Na_2SO_4$, mesmo nas diferentes concentrações (E0,001, E0,05 e E0,1 mol $L^{-1}$), apresentaram curvas com menor redução de absorbância, indicando que a presença de íons sulfato pode ter competido com os corantes pelos sítios ativos do eletrodo ou alterado desfavoravelmente a estrutura da dupla camada elétrica, limitando a eficiência da fotodegradação (140,141). As amostras com agitação eletromagnética também apresentaram desempenho inferior, possivelmente por favorecerem o redispersão de partículas coloidais sobre o eletrodo, bloqueando sua superfície ativa (4,142).

Para avaliar com mais detalhes o processo de degradação do efluente seguindo a análise das condições experimentais dos eletrólitos, foram realizadas determinações de DQO com o objetivo de avaliar a eficiência oxidativa do processo de tratamento aplicado ao efluente têxtil real. A DQO representa a quantidade total de substâncias orgânicas e inorgânicas suscetíveis à oxidação química, sendo um parâmetro indicativo da carga poluente remanescente na matriz tratada (111). As medições foram conduzidas nas mesmas sete condições experimentais previamente descritas para o sistema fotoeletrocatalítico com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 h de radiação. Os resultados obtidos evidenciaram uma redução significativa nos valores de DQO, em especial na condição sem agitação e sem adição de eletrólito

(EB-S/A), sugerindo maior degradação e possível mineralização dos compostos presentes, como é observado na Figura 33.

Figura 33 – Resultados de DQO. As medições foram conduzidas nas mesmas sete condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 h de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento.



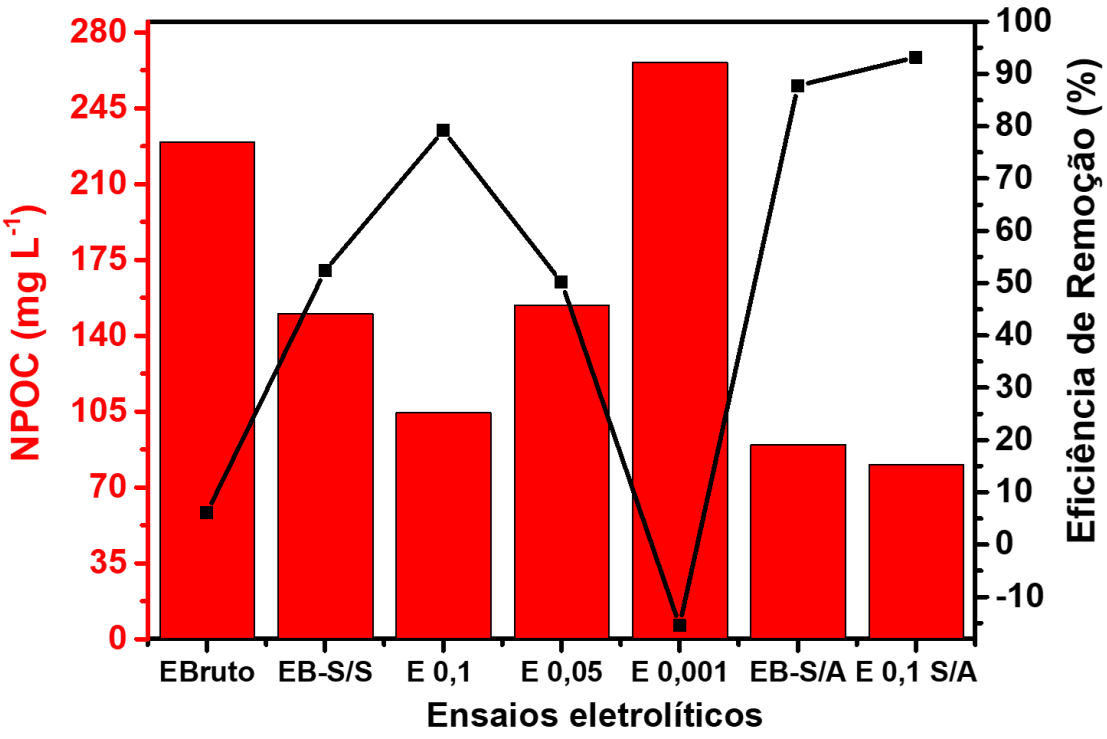

Com base nos dados representados na Figura 33, é possível analisar a eficiência do tratamento FEC, realizado durante 2 h com o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, onde o valor de DQO do EBruto foi utilizado como referência inicial, representando a carga orgânica original do sistema, sendo de 457,47 mg $L^{-1}$. As demais condições apresentam diferentes níveis de redução da DQO, refletindo a capacidade do processo FEC em oxidar compostos orgânicos presentes no efluente.

A menor concentração final de DQO foi observada na condição EB-S/A, evidenciando-se como a mais eficiente na remoção da carga orgânica, sendo de 133,52 mg $L^{-1}$, tendo uma eficiência de remoção de 70,8%. Essa eficiência pode estar associada à manutenção da integridade da interface eletrodo/efluente, à ausência de íons competidores (como os sulfatos do $Na_2SO_4$), e à preservação da zona de difusão

estável junto à superfície catalítica (128). A ausência de agitação também pode ter favorecido a permanência de espécies oxidantes reativas na proximidade da superfície ativa, aumentando sua eficácia sobre os poluentes (143,144). As condições com adição de $Na_2SO_4$, mesmo em concentrações crescentes (E0,001, E0,05 e E0,1), todas sob agitação eletromagnética, apresentaram desempenho inferior, com menores reduções na DQO.

A análise dos resultados de NPOC, representados na Figura 34, complementa os dados de DQO e espectroscopia UV-Vis discutidos anteriormente, consolidando a avaliação da eficiência do processo de FEC utilizando o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$ sobre um efluente têxtil real. A análise do gráfico de NPOC fornece uma visão clara do grau de mineralização alcançado após 2 h de tratamento. As sete condições experimentais testadas revelaram diferenças marcantes na eficiência do processo, sendo que as condições EB-S/A e E0,1-S/A apresentaram os menores valores de NPOC, sendo os mais eficazes na remoção de carbono orgânico remanescente, onde o valor de NPOC do EBruto foi utilizado como referência inicial, representando a carga orgânica original do sistema, de 241,3 mg $L^{-1}$, evidenciando-se os valores de remoção da carga orgânica, sendo de 94,76 mg $L^{-1}$ para EB-S/A, e 84,67 mg $L^{-1}$ para E0,1-S/A, tendo uma eficiências de remoção de 60,89% e 64,91%, respectivamente.

**Figura 34** - Resultados de NPOC. As medições foram conduzidas nas mesmas sete condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 h de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento.




Fonte: Próprio autor.

Esse resultado está em perfeita consonância com os resultados obtidos nos testes de DQO, nos quais a EB-S/A e E0,1-S/A também demonstraram o maior percentual de remoção de matéria orgânica oxidável. Além disso, os espectros de UV-Vis reforçam esse padrão, evidenciando uma acentuada redução nas bandas de absorção na região visível, associadas aos cromóforos dos corantes presentes no efluente. Essa relação indica não apenas descoloração visual, mas também uma degradação das moléculas orgânicas, caminhando para mineralização.

Observou-se um comportamento atípico na condição E0,001, na qual o valor de NPOC foi superior ao do efluente bruto. Esse resultado pode ser explicado por uma combinação de fatores físico-químicos e eletrocinéticos (144). Em concentrações muito baixas de eletrólito, como 0,001 mol $L^{-1}$, a condutividade da solução pode não ser suficiente para sustentar uma corrente elétrica eficiente, comprometendo a

geração de espécies reativas como radicais hidroxila (HO•) e ânions superóxido ($O_2$•$^-$), essenciais para a degradação oxidativa dos poluentes. Isso pode resultar em uma oxidação parcial das moléculas orgânicas, promovendo a fragmentação de compostos de alta massa molar em subprodutos menores, mais solúveis e não voláteis, que elevam a concentração de NPOC (143,145,146).

Dessa forma, essa suposição não contradiz os dados demonstrando que a melhor eficiência de forma geral foi obtida para a condição EB-S/A. Na verdade, ele reforça que mesmo pequenas concentrações de eletrólito podem impactar negativamente o sistema, como no caso da condição E0,001. Esse tipo de comportamento não é raro em sistemas de oxidação avançada e é citado em literatura que discute a influência da concentração de eletrólitos no desempenho de processos fotoeletrocatalíticos (146,147).

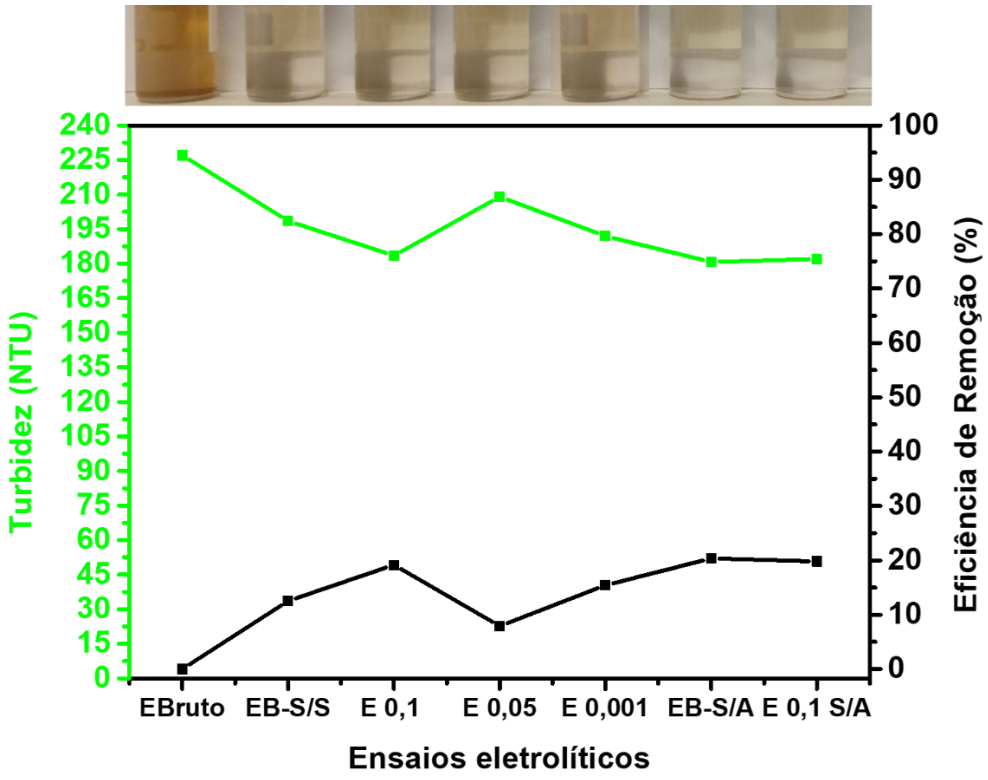
Baccaro et al. (146), destacaram em seu estudo sobre FEC em semicondutores, que a presença e a concentração de eletrólitos influenciam diretamente a estrutura da dupla camada elétrica na interface eletrodo/solução. Isso afeta a separação de cargas fotogeradas e a adsorção de poluentes na superfície do catalisador. Eles observaram que concentrações muito baixas de eletrólitos podem não fornecer condutividade suficiente, enquanto concentrações elevadas podem introduzir íons competitivos que dificultam a interação entre os poluentes e as espécies oxidantes.

Embora o foco principal do trabalho seja a síntese e aplicação de catalisadores em processos oxidativos avançados, Feitosa et al. (147), discutem que a eficiência fotocatalítica pode ser reduzida em função da concentração inadequada de eletrólitos, especialmente quando há formação de subprodutos parcialmente oxidados. Eles apontam que a presença de sais pode alterar o equilíbrio iônico da solução, afetando a geração de radicais livres e a estabilidade do sistema. Além disso, destacam que a mineralização incompleta pode ser mascarada por aparente descoloração, o que reforça a importância de parâmetros como NPOC e DQO para avaliação real da eficiência do processo.

Para complementar a avaliação da eficiência do processo FEC na remediação do efluente têxtil real, foi também medida a turbidez das amostras tratadas sob as diferentes condições experimentais. A turbidez está diretamente associada à presença de partículas suspensas ou coloidais e pode refletir, de forma física, a remoção de sólidos orgânicos e inorgânicos não dissolvidos (128). Os experimentos

foram realizados utilizando o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$ e mantiveram tempo fixo de irradiação de 2 h. Os dados obtidos estão representados na Figura 35.

**Figura 35** - Resultados de Turbidez . As medições foram conduzidas nas mesmas sete condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 h de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento. (NTU - Nephelometric Turbidity Units).




Fonte: Próprio autor.

Com base no gráfico de turbidez é possível observar variações significativas entre as sete condições experimentais. A condição EB-S/A, apresentou a menor turbidez residual, onde o valor de turbidez do EBruto foi utilizado como referência inicial, com o valor de 227 NTU, evidenciando-se os valores de remoção de partículas em suspensão ou coloidais, sendo de 180,75 NTU, tendo uma eficiência de remoção de 20,37%. Esse resultado está em consonância com os dados de DQO, NPOC e UV-Vis discutidos anteriormente, demonstrando uma remoção mais eficaz da matéria orgânica e das partículas suspensas. A ausência de $Na_2SO_4$ evita a introdução de

íons que poderiam alterar a estabilidade coloidal ou promover redistribuição de sólidos. Já a ausência de agitação contribui para a sedimentação espontânea de partículas e reduz a ressolubilização de matéria previamente adsorvida (143,144,146).

As condições com adição de eletrólito e agitação (E0,001, E0,05 e E0,1) apresentaram turbidez mais elevada, sugerindo que a presença de sais e movimento mecânico favorece a dispersão de partículas coloidais e compromete a remoção física dessas impurezas.

Dessa forma destaca-se, com base na análise integrada dos resultados de absorbância UV-Vis, DQO, NPOC e turbidez, de forma clara e consistente que a condição EB-S/A foi a mais eficiente dentre todas as avaliadas. Essa configuração promoveu não apenas a maior redução dos compostos cromóforos, visível pela diminuição significativa da absorbância na região visível, como também resultou na maior remoção da carga orgânica total (DQO), no menor teor de carbono residual (NPOC) e na clarificação mais efetiva do efluente (menor turbidez). A ausência de íons sulfato e de perturbações hidrodinâmicas parece ter favorecido uma interação mais direta e estável entre os poluentes e as espécies oxidantes geradas na superfície do eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, conduzindo a um processo mais seletivo, eficaz e próximo da mineralização, uma vez que respeitou a integridade do efluente real, evitando custos adicionais com insumos químicos e ajustes de processo.

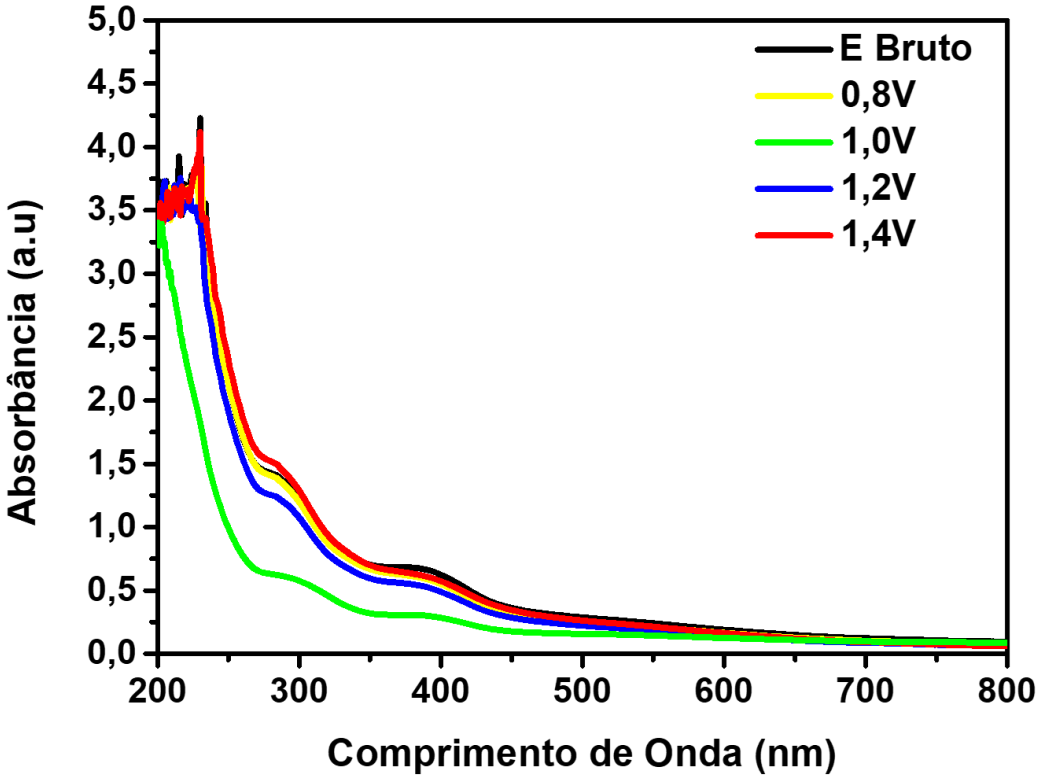
### 4.4.2 Otimização do potencial aplicado na FEC com $W/WO_3/BIVO_4$

Dando continuidade às etapas de otimização do sistema fotoeletrocatalítico, nesta fase investigou-se a influência do potencial aplicado na eficiência de degradação do efluente têxtil real, empregando a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ como fotoânodo, utilizando a condição eletrolítica otimizada na seção anterior, no tratamento de um efluente real têxtil.

Com base nos limites eletroquímicos do sistema, foram testados quatro valores de potencial: 0,8 V, 1,0 V, 1,2 V e 1,4 V. A variação desses parâmetros visou determinar a condição mais favorável para intensificar o processo oxidativo, maximizando a remoção da carga orgânica e superando os desafios impostos pela alta turbidez da matriz real. Essa etapa é particularmente importante, uma vez que a eficiência do processo está intimamente relacionada à intensidade do campo elétrico aplicado, que por sua vez influencia diretamente o transporte de cargas e a taxa de

formação das espécies oxidantes (36,146,148). As análises de DQO, NPOC, turbidez e absorbância UV-Vis foram utilizadas como base para a avaliação da eficiência do processo. (Figuras 36, 37, 38 e 39)

**Figura 36** - Espectro na região do UV/Vis das amostras de EBruto (efluente bruto) como branco, 0,8 V, 1,0 V, 1,2 V e 1,4 V, utilizando a condição eletrolítica otimizada na seção anterior, que foi efluente bruto sem sal e sem agitação. Antes e após o tratamento por FEC utilizando o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, por 2h.



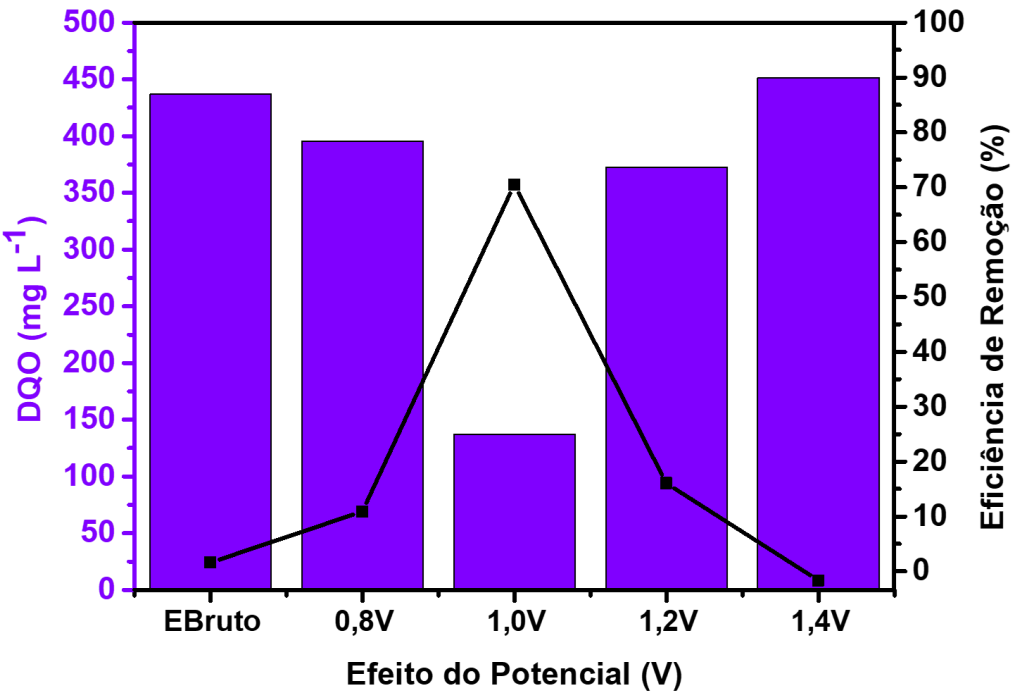

Fonte: Próprio autor.

Com base no espectro UV-Vis apresentado na figura 36, que mostra a absorbância nas diferentes faixas de comprimento de onda após 2 h de tratamento fotoeletrocatalítico (FEC) do efluente têxtil real, foi possível avaliar o impacto de diferentes potenciais aplicados sobre a eficiência do sistema. As condições experimentais seguiram a metodologia otimizada previamente, utilizando o efluente bruto sem adição de eletrólito e sem agitação eletromagnética. A avaliação da descoloração do efluente, realizada anteriormente, indicou a diminuição da

absorbância de 68,75% na região do visível, para a curva referente ao potencial de 1,0V. Por outro lado, os potenciais de 0,8 V e 1,4 V resultaram em curvas com maiores intensidades residuais. No potencial de 0,8 V, embora o sistema esteja ativado, a energia aplicada pode não ser suficiente para promover a separação eficiente dos pares $e^-/h^+$ gerados na superfície do eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$. Isso implica em uma baixa densidade de corrente, ou seja, fluxo limitado de carga através do eletrodo. Como consequência, a geração de espécies oxidantes, como radicais HO• e ânions $O_2•^-$, torna-se menos eficiente, reduzindo a capacidade de ataque químico aos compostos orgânicos presentes no efluente. Além disso, em potenciais abaixo da faixa ideal, os processos de adsorção e transferência de carga também são prejudicados, resultando em menor remoção de poluentes (144,146,148). Já em 1,4 V, a aplicação de um potencial mais elevado teoricamente favorece maior densidade de corrente e maior geração de cargas fotogeradas. Contudo, esse excesso energético pode trazer efeitos adversos. Primeiramente, em potenciais elevados, há uma tendência aumentada à recombinação de pares elétron-lacuna, o que reduz a disponibilidade de cargas livres para participar das reações oxidativas. Isso ocorre porque os pares gerados em excesso podem colidir e se anular antes de reagirem com os poluentes. Além disso, potenciais altos favorecem reações competitivas não seletivas, como a oxidação direta da água ou da superfície catalítica, ou até a degradação de componentes menos relevantes do efluente. Esses eventos desviam o processo de sua função principal, a degradação seletiva e eficaz dos poluentes alvo (144,146,148).

Para avaliar com mais detalhes o processo de degradação do efluente seguindo a análise das condições experimentais dos eletrólitos, foram realizadas determinações de DQO. As medições foram conduzidas nas mesmas 5 condições experimentais previamente descritas para o sistema fotoeletrocatalítico com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 h de radiação. Os resultados obtidos evidenciaram uma redução significativa nos valores de DQO, em especial na condição referente ao potencial de 1,0V, sugerindo maior degradação e possível mineralização dos compostos presentes, como é observado na Figura 37.

**Figura 37** – Resultados de DQO. As medições foram conduzidas nas mesmas 5 condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 h de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento.




Fonte: Próprio autor.

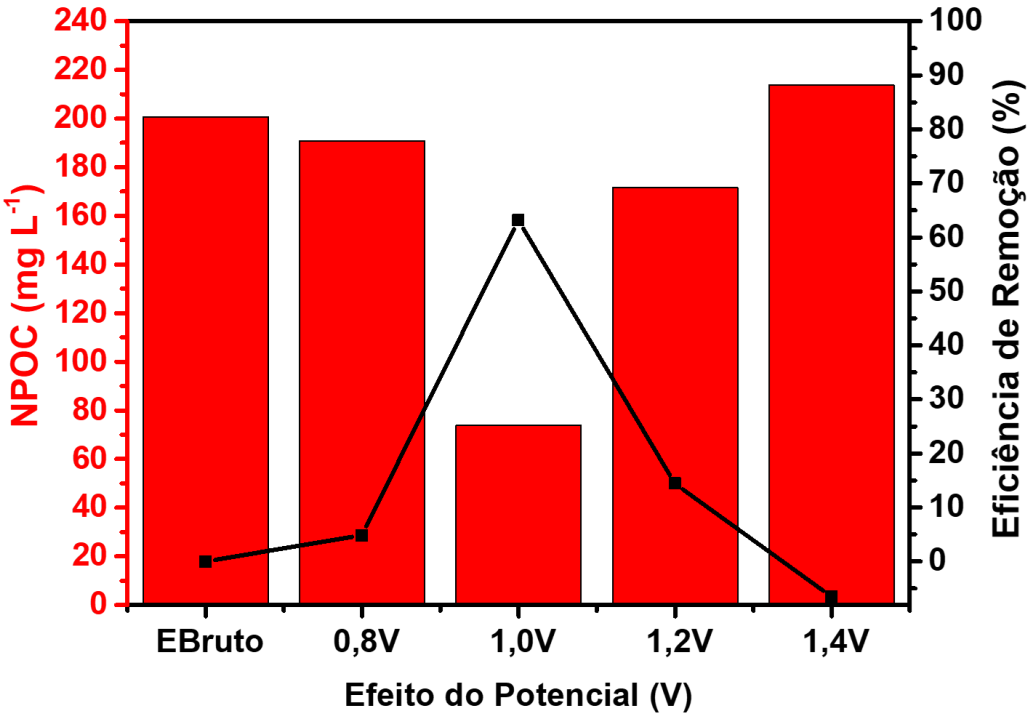
Com base nos dados representados na Figura 37, é possível analisar a eficiência do tratamento FEC, realizado durante 2 h com o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, onde o valor de DQO do EBruto foi utilizado como referência inicial, representando a carga orgânica original do sistema, sendo de 436,85 mg $L^{-1}$. As demais condições apresentam diferentes níveis de redução da DQO, refletindo a capacidade do processo FEC em oxidar compostos orgânicos presentes no efluente.

A menor concentração final de DQO foi observada na condição referente ao potencial de 1,0V, evidenciando-se como a mais eficiente na remoção da carga orgânica, sendo de 137,17 mg $L^{-1}$, tendo uma eficiência de remoção de 70,01%. Esse valor reflete um ponto de equilíbrio cinético e termodinâmico, onde, evita recombinação prematura dos pares $e^-/h^+$, o que melhora a geração de espécies reativas, garante seletividade do processo (144,146,148).

A condição de 0,8 V, por sua vez, demonstrou menor eficiência, com DQO residual mais elevado, sendo de 395,60 mg $L^{-1}$. Já em 1,4 V, o sistema também apresentou desempenho inferior ao observado em 1,0 V, apresentando um valor de carga orgânica superior ao efluente bruto, sendo de 451,41 mg $L^{-1}$.

A análise dos resultados de NPOC, representados na Figura 38, complementa os dados de DQO e espectroscopia UV-Vis discutidos anteriormente, consolidando a avaliação da eficiência do processo de FEC utilizando o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$ sobre um efluente têxtil real. As 5 condições experimentais testadas revelaram diferenças marcantes na eficiência do processo, sendo que a condição referente ao potencial de 1,0V apresentou os menor valor de NPOC, sendo o mais eficaz na remoção de carbono orgânico remanescente, onde o valor de NPOC foi de 84,67 mg $L^{-1}$, tendo uma eficiência de remoção de 63,17%.

**Figura 38** - Resultados de NPOC. As medições foram conduzidas nas mesmas sete condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 h de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento.



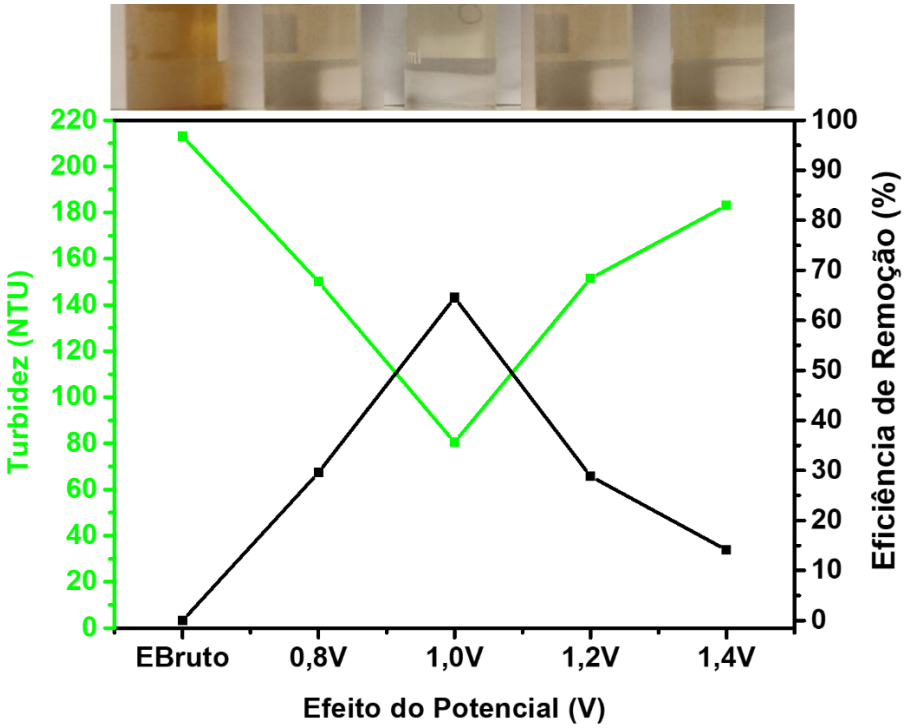

Fonte: Próprio autor.

Essa observação está em consonância com os resultados obtidos nos testes de DQO, nos qual a condição referente ao potencial de 1,0V também demonstrou o maior percentual de remoção de matéria orgânica oxidável. Além disso, os espectros de UV-Vis reforçam esse padrão, evidenciando uma acentuada redução nas bandas de absorção na região visível.

Em contrapartida, o potencial de 0,8 V não foi suficiente para promover uma redução significativa, mantendo valores de NPOC praticamente equivalentes ao do efluente bruto, sendo de 218,7 mg $L^{-1}$. Isso indica baixa densidade de corrente elétrica, o que compromete a geração de radicais oxidantes como HO• e $O_2$•$^{-}$. Já em 1,2 V apesar da redução parcial do NPOC, os valores residuais foram mais elevados que em 1,0 V, sendo de 196,7 mg $L^{-1}$. Da mesma forma, e estando de acordo com os resultados de DQO, a condição referente ao potencial de 1,4V apresenta um valor de carga orgânica superior ao efluente bruto, sendo de 244,9 mg $L^{-1}$. Isso sugere que potenciais elevados podem desencadear reações colaterais não seletivas, diminuindo a eficiência global do processo, como discutido anteriormente.

Para complementar a avaliação da eficiência do processo FEC na remediação do efluente têxtil real, foi também medida a turbidez das amostras tratadas sob as diferentes condições experimentais. (Figura 39)

**Figura 39** - Resultados de Turbidez . As medições foram conduzidas nas mesmas sete condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a 2 horas de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento. (NTU - Nephelometric Turbidity Units).




Fonte: Próprio autor.

Com base no gráfico de turbidez é possível observar variações significativas entre as cinco condições experimentais. O gráfico revela uma tendência clara de variação da turbidez residual em função do potencial aplicado. O EBruto foi utilizado como referência inicial, com o valor de 213 NTU, a condição 1,0 V apresentou a menor turbidez residual, sendo de 80,5 NTU, apresentando uma eficiência de remoção de 64,53%, indicando o melhor desempenho na clarificação do efluente, evidenciando-se os valores de remoção de partículas em suspensão ou coloidais. Em 0,8 V e 1,2 V, apesar de alguma redução em relação ao efluente bruto, os níveis de turbidez ainda se mantiveram elevados sendo de 150 NTU e 151,5 NTU respectivamente, possivelmente devido à geração insuficiente de espécies reativas e menor estabilidade hidrodinâmica. Já no potencial de 1,4 V, o valor de turbidez voltou a subir 183 NTU, sugerindo que o excesso de tensão pode ter promovido reações colaterais, como redistribuição de partículas ou instabilidade da interface eletrodo/efluente, comprometendo a performance do sistema. Esse resultado está em consonância com

os dados de DQO, NPOC e UV-Vis discutidos anteriormente, demonstrando uma remoção mais eficaz da matéria orgânica e das partículas suspensas (144,146,148).

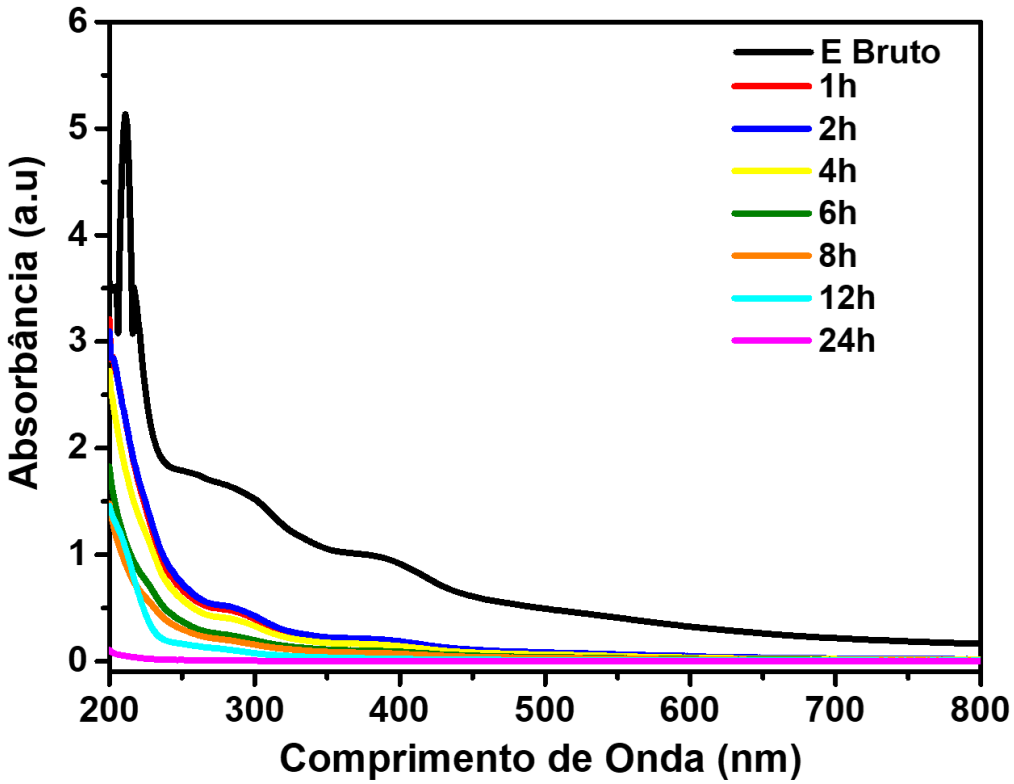
De forma geral, os resultados obtidos nas análises complementares de espectroscopia UV-Vis, DQO, NPOC e turbidez apontaram de maneira consistente que o potencial de 1,0 V representa a condição ideal de operação para o sistema FEC baseado no eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$ na degradação do efluente real têxtil. Assim, os dados demonstraram que a aplicação desse potencial, em conjunto com as condições eletrolíticas otimizadas, resultou em um processo mais seletivo, estável e eficiente.

### 4.4.3 Otimização do tempo de reação na FEC com $W/WO_3/BIVO_4$

A etapa de otimização do tempo de reação é fundamental para estabelecer a duração ideal de tratamento em processos de oxidação avançada aplicados à degradação de efluentes complexos, como os provenientes da indústria têxtil. O tempo de exposição afeta diretamente a extensão das reações fotocatalíticas e eletroquímicas, influenciando tanto a taxa de degradação de compostos cromóforos quanto o avanço para etapas de mineralização (149–151). Embora tempos mais longos tendem a promover degradação mais profunda, eles também implicam em maior consumo energético e custos operacionais aumentados. Assim, é necessário encontrar um ponto de equilíbrio entre eficiência e viabilidade prática, conforme recomendado por estudos como os Chen et al.(152) e Yang An et al.(153), que enfatizam a importância de avaliar ganhos marginais em relação ao tempo adicional de operação.

O gráfico UV-Vis obtido nesta etapa apresenta o perfil espectral do efluente sob diferentes tempos de reação: 1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24 h, com o espectro do efluente bruto (EBruto) como referência, como é observado na Figura 40. As curvas mostram uma progressiva diminuição da absorbância na região visível (aproximadamente 370–600 nm), que corresponde aos picos característicos dos corantes presentes no efluente. A redução nessa faixa espectral está diretamente associada ao grau de descoloração alcançado.

**Figura 40** - Espectro na região do UV/Vis das amostras de EBruto (efluente bruto) como branco, 1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24 h, utilizando a condição eletrolítica e o potencial aplicado, otimizados nas seções anteriores, que foi o efluente bruto sem sal e sem agitação e 1V. Antes e após o tratamento por FEC utilizando o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$.




Fonte: Próprio autor.

Observa-se que, embora o tempo de 24h tenha resultado na menor absorbância residual, as condições de 12h e 8h apresentaram curvas bastante próximas em termos de intensidade e forma, com apenas variações sutis nas bandas de maior comprimento de onda. A porcentagem de descoloração entre essas três condições pode ser estimada pela razão entre a absorbância residual em cada tempo e a absorbância inicial do efluente bruto. Considerando a região de 400 nm como referência, a uma redução de aproximadamente 99,58% para curva referente a 24h de FEC, 95,83% para a curva referente a 12h e 91,66% para 8h.

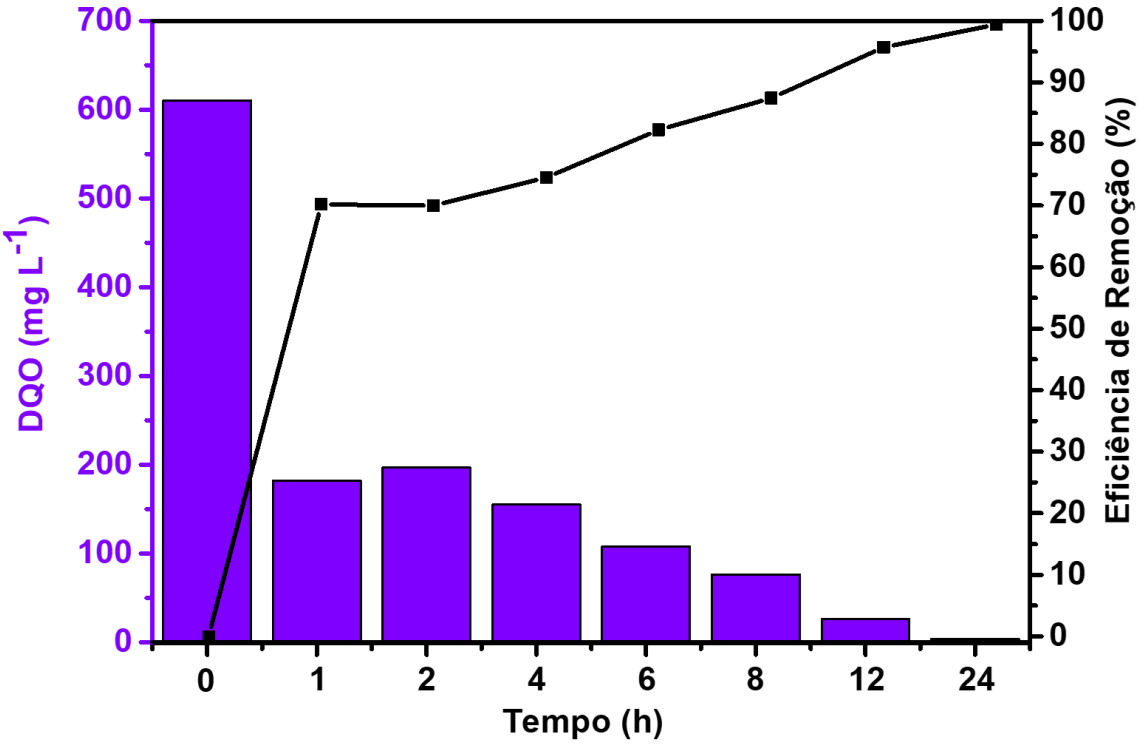
Essa diferença de cerca de 8 pontos percentuais entre 8 h e 24 h, embora estatisticamente perceptível, pode não justificar a prorrogação do tempo de reação por mais 16 horas, especialmente em contextos aplicados onde há restrições de custo

e eficiência energética. Estudos como o de *Liu et al.* (149) mostram que, em sistemas bem otimizados, a maior parte da degradação ocorre nas primeiras horas de exposição, com ganhos progressivamente menores após o tempo ótimo ser atingido.

O sinal da absorbância na região ultravioleta está relacionado com as ligações do anel aromático (4,13,128,130) e como consequência da redução deste sinal (cerca de 96,66% para curva referente a 24h, 93,33% para 12h e 86,66% para 8h, em 320nm) infere-se que os anéis aromáticos foram fragmentados, originando compostos mais fáceis de degradar. E assim como no visível, essa diferença de percentuais entre 8 h e 24 h, embora estatisticamente perceptível, pode não justificar a prorrogação do tempo de reação. Dessa forma, o tempo de 8 h pode ser considerado como o ponto de equilíbrio técnico e econômico mais interessante, alcançando elevada eficiência de descoloração com significativa economia de tempo e energia.

Para avaliar com mais detalhes o processo de degradação do efluente foram realizadas determinações de DQO com o objetivo de avaliar a eficiência oxidativa do processo de tratamento aplicado ao efluente têxtil real. As medições foram conduzidas nas mesmas 8 condições experimentais previamente descritas para o sistema fotoeletrocatalítico com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, variando as horas de radiação. Os resultados obtidos evidenciaram uma redução significativa nos valores de DQO, sugerindo quase que uma total degradação e possível mineralização dos compostos presentes, como é observado na Figura 41.

Figura 41 – Resultados de DQO. As medições foram conduzidas nas mesmas 8 condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, variando as horas de radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento.




Fonte: Próprio autor.

A menor concentração final de DQO foi observada na condição referente ao tempo de 24h, porém, as condições de 12h e 8h apresentaram valores próximos, se for levado em consideração o contexto em que há a aplicação de restrições de custo e eficiência energética, evidenciando-os como os mais eficientes na remoção da carga orgânica, sendo de 3,7 mg $L^{-1}$ para 24h, 26,1 mg $L^{-1}$ para 12h e 76,5 mg $L^{-1}$, tendo uma eficiência de remoção de 99,39%, 95,71% e 87,46%, respectivamente.

Quando comparamos os valores de DQO com os valores permitidos de descarte de efluentes tratados no meio ambiente, ambos os valores estão dentro do permitido. Onde os efluentes de qualquer fonte poluidora podem ser lançados de forma direta no corpo receptor, desde que siga os padrões definidos na Resolução CONAMA n° 430/2011 e na Deliberação Normativa COPAM-CERH n° 8, os valores padrões estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8** - Valores padrão de DQO para lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora.

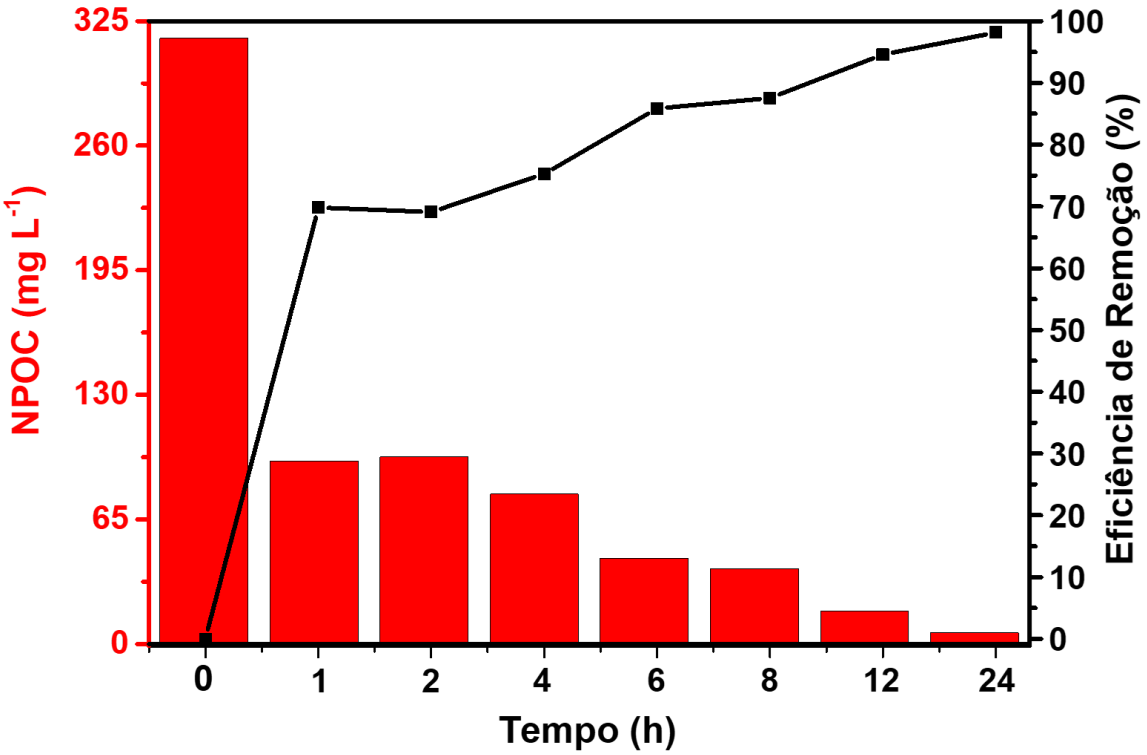
| Parâmetro | CONAMA n° 430/2011 - Art. 16 | COPAM-CERH n°8 - Art. 32 |
|---|---|---|
| DQO | Até 200 mg/L ou, se tratar de efluentes de indústria têxtil, o padrão será de 250 mg/L | Até 180 mg/L ou, se tratar de efluentes de indústria têxtil, o padrão será de 250 mg/L |

Fonte: Adaptados de CONAMA (15) e COPAM-CERH (17).

Além disso, estudos como o de Rodrigues et al. (150) demonstram que a maior parte da degradação em POAs ocorre nas primeiras horas de tratamento, com a taxa de remoção diminuindo significativamente após o tempo ótimo ser atingido. Isso se deve à redução da concentração dos poluentes alvo e à predominância de subprodutos mais recalcitrantes nas etapas finais, que exigem maior energia para serem mineralizados. O tempo de 12h pode ser considerado uma alternativa intermediária para aplicações que exijam maior grau de mineralização. Os valores de DQO estão conectados com os dados de UV-VIS.

A análise dos resultados de NPOC, representados na Figura 42, complementa os dados de DQO e espectroscopia UV-Vis discutidos anteriormente, consolidando a avaliação da eficiência do processo de FEC utilizando o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$ sobre um efluente têxtil real. O valor de remoção de NPOC para os tempos de 24h, 12h e 8h, foi de 5,83 mg $L^{-1}$, 17,12 mg $L^{-1}$ e 39,34 mg $L^{-1}$ , respectivamente, tendo uma eficiência de remoção de 98,15%, 94,78% e 87,55% respectivamente.

**Figura 42** - Resultados de NPOC. As medições foram conduzidas nas mesmas oito condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento.




Fonte: Próprio autor.

Esse resultado está em consonância com os resultados obtidos nos testes de DQO, nos quais as condições referentes aos tempos de 24h, 12h e 8h também demonstraram o maior percentual de remoção de matéria orgânica oxidável. Além disso, os espectros de UV-Vis reforçam esse padrão, evidenciando uma acentuada redução nas bandas de absorção na região visível, associadas aos cromóforos dos corantes presentes no efluente.

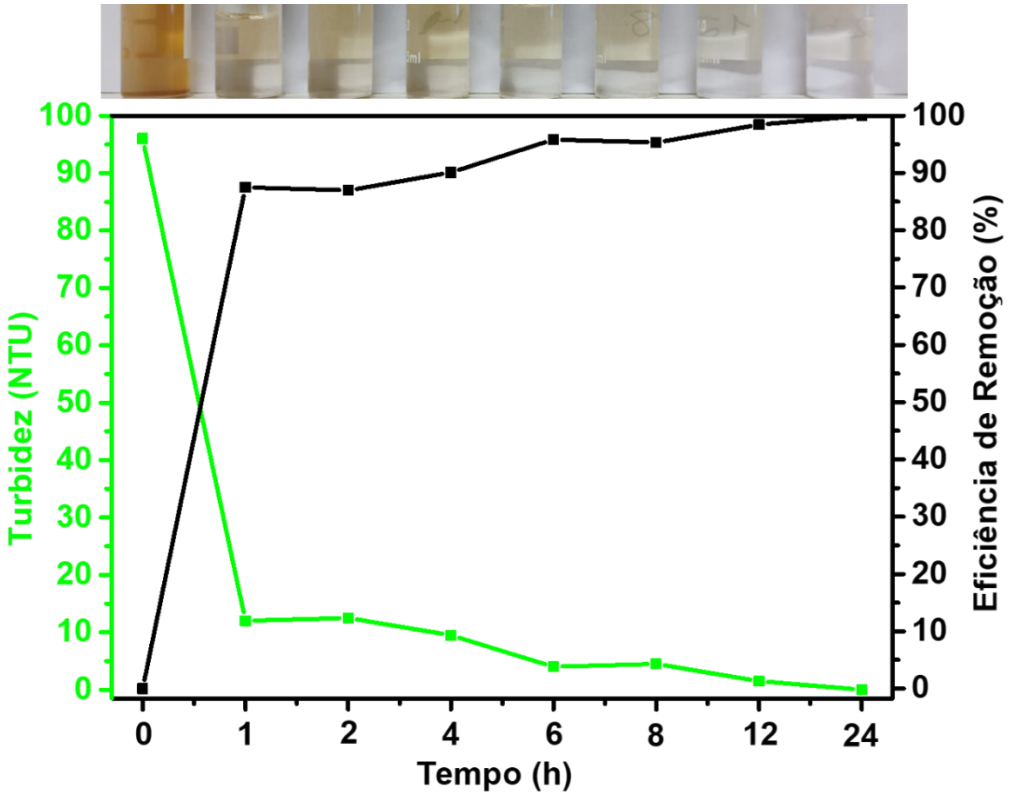
Como já discutido, correlacionando aos dados anteriores, embora o tempo de 24h tenha promovido a maior remoção absoluta de NPOC, a diferença percentual em relação a 12h foi de apenas 3,37%, e em relação a 8h, 10,6%. Esses dados indicam que a maior parte da degradação ocorre nas primeiras 8 a 12 horas de tratamento, com ganhos marginais após esse ponto, o que é consistente com a cinética de processos oxidativos avançados, nos quais a taxa de degradação diminui à medida

que a concentração dos poluentes alvo se reduz e os subprodutos formados tornam-se mais recalcitrantes(149,150,154).

Além disso, o prolongamento do tempo de reação para 24h implica em maior consumo energético e ocupação de reator, o que pode comprometer a viabilidade da aplicação. Assim, o tempo de 12h representa um ponto de equilíbrio técnico, com alta eficiência de remoção e menor custo operacional. Já o tempo de 8h pode ser considerado uma alternativa viável para aplicações que não exijam mineralização completa. A literatura reforça que a otimização do tempo de reação é uma estratégia essencial para maximizar a eficiência energética e a sustentabilidade do processo (36,155).

Para complementar a avaliação da eficiência do processo FEC na remediação do efluente têxtil real, foi também medida a turbidez das amostras tratadas sob as diferentes condições experimentais. Os experimentos foram realizados utilizando o eletrodo W/$WO_3$/$BiVO_4$. Os dados obtidos estão representados na Figura 43.

**Figura 43** - Resultados de Turbidez . As medições foram conduzidas nas mesmas 8 condições experimentais previamente descritas para o sistema FEC com eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$, submetido a radiação com simulador solar com filtro solar AM1.5 G, antes e após o tratamento. (NTU - Nephelometric Turbidity Units).




Fonte: Próprio autor.

A turbidez do efluente bruto sofreu significativa redução à medida que o tempo de tratamento aumentou. Entretanto, uma análise comparativa entre os tempos de 8h, 12h e 24h revela que as taxas de remoção, embora crescentes, apresentaram comportamento de limiar. O EBruto foi utilizado como referência inicial, com o valor de 96 NTU, em 8h de tratamento, observou-se uma expressiva queda da turbidez, sendo de 4,5 NTU, apresentando uma eficiência de remoção de 95,31%, evidenciando já um processo avançado de degradação da fração particulada. Na condição de 12h, esse valor elevou-se marginalmente, sendo de 1,5 NTU, apresentando uma eficiência de remoção de 98,43%, e na condição de 24h foi alcançada a taxa máxima observada, sendo de 0 NTU, apresentando uma eficiência de remoção de 100%. Isso demonstra a máxima eficiência do sistema em promover

tanto a degradação das espécies cromóforas como a remoção física de partículas dispersas.

Estudos indicam que, para efluentes com alta turbidez e matriz complexa, como os da indústria têxtil, a escolha de um tempo de reação eficiente deve considerar não apenas os parâmetros analíticos, mas também aspectos práticos e econômicos (156,157). Assim, sob a perspectiva da relação entre eficiência energética e a sustentabilidade, o tempo de 8 horas desponta como uma condição equilibrada, promovendo elevada remoção da turbidez com consumo energético moderado e menor risco de desgaste do eletrodo.

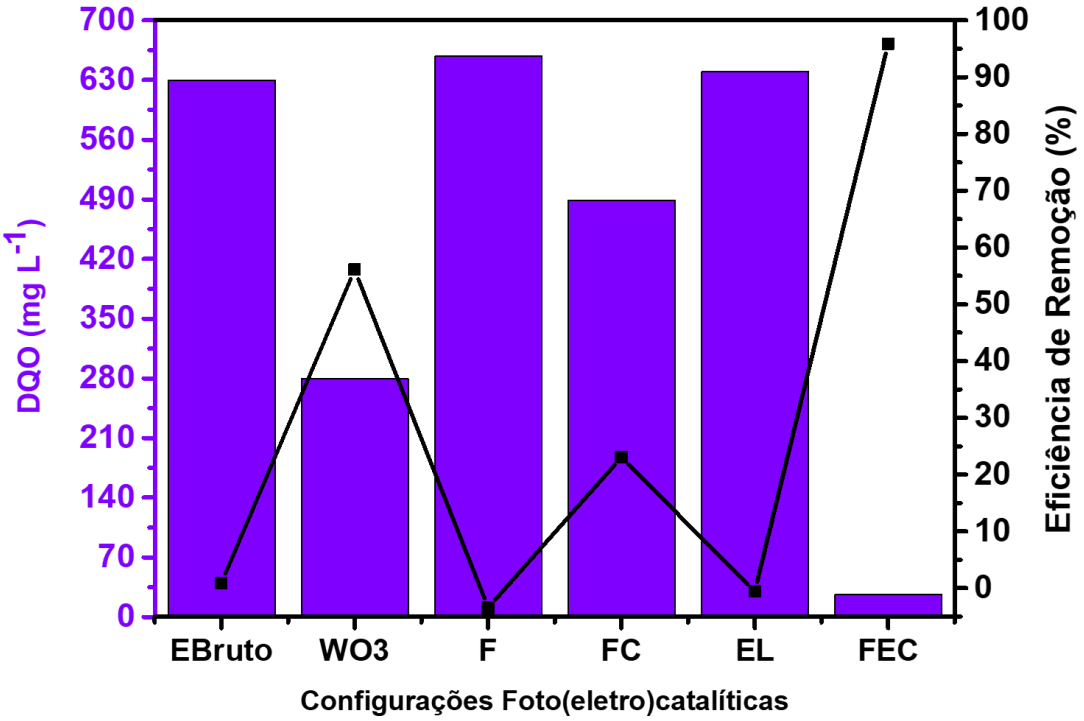
Dessa forma, com base na análise integrada dos parâmetros monitorados de absorbância UV-Vis, DQO, NPOC e turbidez, foi possível afirmar que a etapa de otimização do tempo de reação no tratamento do efluente têxtil real por FEC demonstrou um desempenho altamente eficiente a partir de 8 horas de tratamento, sob as condições otimizadas anteriormente, como a ausência de sal, ausência de agitação e aplicação de 1,0 V com o eletrodo W/$WO_3$/$BiVO_4$.

### 4.4.4 Análise da contribuição individual do $WO_3$ e modos de ação no processo FEC com W/$WO_3$/$BIVO_4$

A quarta etapa do estudo teve como objetivo avaliar a contribuição individual de diferentes modos de ação, fotólise (F), fotocatálise (FC), eletrocatálise (EL) e fotoeletrocatálise (FEC) na degradação do efluente têxtil real, bem como a atuação isolada do semicondutor $WO_3$ frente à heterojunção W/$WO_3$/$BiVO_4$, por FEC. Essa abordagem comparativa é fundamental para compreender os mecanismos envolvidos em cada processo e validar os efeitos sinérgicos promovidos pela estrutura heterogênea proposta. As análises de DQO, NPOC e turbidez foram utilizadas como base para a avaliação da eficiência do processo. Todas as condições foram testadas sob os parâmetros previamente otimizados nas seções anteriores, sendo elas, efluente bruto sem adição de eletrólito e sem agitação, potencial aplicado de 1,0 V e tempo de reação de 8 h.

Os resultados de DQO mostraram uma redução significativa nos valores, sugerindo quase que uma total degradação e possível mineralização dos compostos presentes, como é observado na Figura 44.

**Figura 44** – Resultados de DQO. As medições foram conduzidas nos diferentes modos de ação, fotólise (F), fotocatálise (FC), eletrocatálise (EL) e fotoeletrocatálise (FEC) na degradação do efluente têxtil real, bem como a atuação isolada do semicondutor $WO_3$ frente à heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$.




Fonte: Próprio autor.

A análise integrada dos dados mostra que, enquanto o $WO_3$ isolado reduziu a DQO a cerca de 279,12 mg $L^{-1}$ (removendo apenas 55,67% da carga orgânica), a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ em modo FEC reduziu a DQO a 26,15 mg $L^{-1}$, alcançando remoção de 95,84%, um salto de eficiência que justifica a proposta da estrutura heterogênea. A eficiência do $WO_3$ foi limitada pela rápida recombinação dos pares $e^-/h^+$ e pela menor mobilidade de cargas (53,54).

Quando comparamos o tratamento do efluente têxtil real utilizando o fotoânodo de $WO_3$ isolado e fotoânodo da heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ aplicada em processo de FEC revela diferenças significativas em termos de eficiência oxidativa, estabilidade do sistema e mecanismos de atuação. O $WO_3$, quando empregado isoladamente em processo FEC, apresentou moderada capacidade de promover a degradação de matéria orgânica por meio da geração de pares $e^-/h^+$ sob irradiação luminosa. Esse

semicondutor possui banda proibida estreita 2,6 e 2,8 eV, o que o torna fotoativo na região visível, e, teoricamente, apto à geração de espécies reativas como radicais HO• (53,54,92). No entanto, sua performance é prejudicada por duas limitações principais, a elevada taxa de recombinação das cargas fotogeradas e a baixa mobilidade eletrônica. Esses fatores reduzem a eficiência de separação de cargas e, consequentemente, limitam a oxidação completa dos poluentes presentes no efluente.

Em contraposição, a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ representa uma arquitetura fotoeletrocatalítica avançada, que combina semicondutores com bandas complementares e estrutura em cascata (93,110,158). A presença do $BiVO_4$ favorece a absorção de luz visível e atua em sinergia com o $WO_3$ e o suporte condutor metálico (W), promovendo uma separação espacial eficiente dos pares $e^-/h^+$, o que reduz drasticamente a recombinação (77). Essa configuração favorece a geração sustentada de espécies oxidantes ($HO^•$, $O_2^{•-}$), promovendo degradação mais profunda e seletiva da matéria orgânica, como confirmado pelos menores valores de DQO, NPOC e turbidez nas condições otimizadas anteriormente, e nessa etapa.

A condição F, que envolveu apenas a exposição do efluente à radiação luminosa sem a presença de catalisador ou potencial aplicado, resultou em um aumento moderado da DQO, sendo de 657,67 mg $L^{-1}$, tendo uma eficiência de remoção de -4,43%. Isso evidencia que a fotólise isolada para heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$, tem baixa eficiência na degradação de compostos orgânicos complexos, sendo limitada à quebra de ligações mais frágeis ou à fotodegradação superficial. Na condição EL, também houve o aumento moderado da DQO, onde envolveu apenas a aplicação de potencial elétrico, sem iluminação. A DQO final foi de 639,47 mg $L^{-1}$, tendo uma eficiência de remoção de -1,54%, o que demonstra que a aplicação de potencial sobre a heterojunção também teve baixa eficiência de promover reações oxidativas eficazes, na ausência de luz, por meio da oxidação direta na superfície do eletrodo e da geração de espécies eletrogeradas.

A exposição do efluente à luz, na ausência de catalisador e de campo elétrico, pode promover a clivagem parcial de moléculas orgânicas complexas, essa fragmentação, sem a presença de espécies fortemente oxidantes, como radicais HO•, gera compostos menores e mais solúveis, frequentemente com grupos funcionais mais oxigenados, que elevam a carga oxidável medida na DQO Dessa forma, a F pode tornar compostos originalmente pouco reativos em espécies mais detectáveis

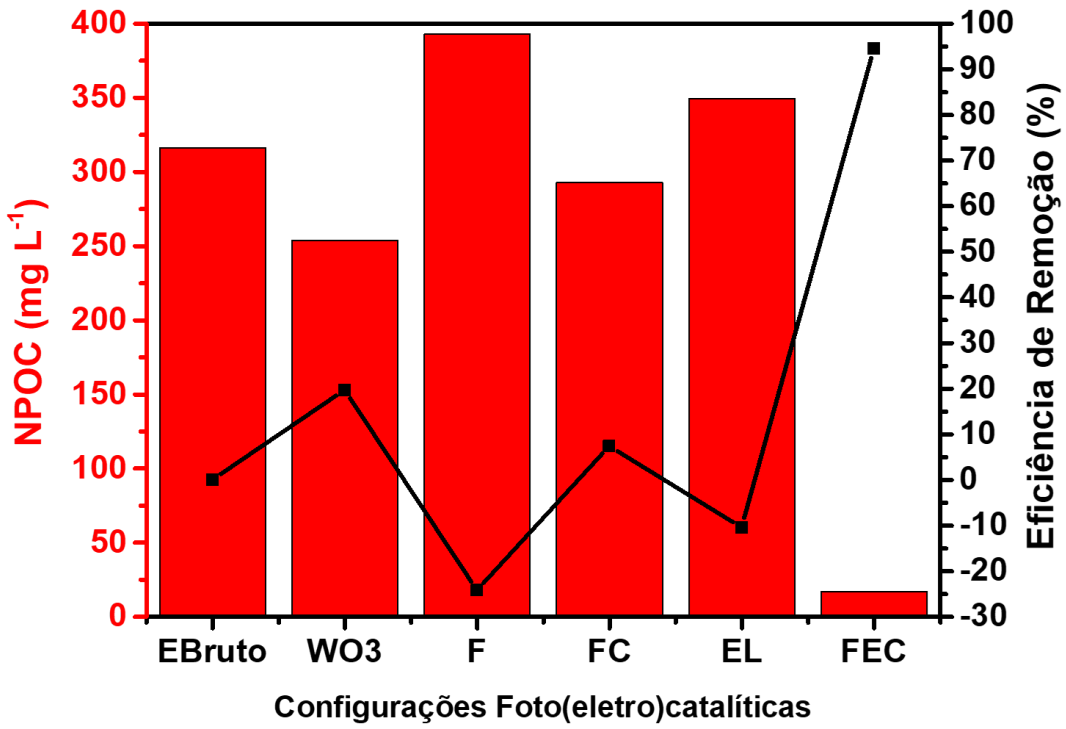
pelo método analítico, elevando artificialmente o valor da DQO em comparação ao efluente bruto (159–161).

Na EL, por sua vez, o aumento da DQO pode estar relacionado tanto à ausência de radiação, que limita a geração de pares $e^-/h^+$ e, portanto, de radicais oxidantes, quanto à atuação da corrente aplicada em uma matriz com baixa condutividade, sem eletrólitos adicionados. Essa condição pode provocar instabilidades eletroquímicas, como a redispersão de matéria orgânica previamente adsorvida nas paredes do reator ou mesmo na superfície do eletrodo, liberando compostos que antes estavam fora do alcance da análise e agora passam a contribuir para a carga orgânica total. Além disso, em sistemas com efluentes reais e complexos, a eletrocatálise isolada tende a ser menos eficiente em promover oxidação profunda, especialmente na ausência de catalisadores que aumentem a seletividade e o transporte de cargas (153–155).

Na condição FC (Fotocatálise), foi utilizado o eletrodo de heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ sob irradiação, sem aplicação de potencial. A DQO final foi de 489,02 mg $L^{-1}$, tendo uma eficiência de remoção de 22,34%, foi consideravelmente melhor que as condições de F e EL, porém com valor bem mais abaixo que o $WO_3$ isoladamente. A maior eficiência da FC em comparação aos demais processos avaliados, com exceção do $WO_3$, deve-se à combinação da luz com a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$, que favorece a geração e separação dos pares $e^-/h^+$. Mesmo sem aplicação de potencial, a engenharia de bandas da heterojunção permite transferência de elétrons, o que aumenta a vida útil das cargas fotogeradas e a eficiência redox do sistema. Isso resulta em maior conversão da carga orgânica, refletida nos menores valores de DQO observados em FC frente à fotólise ou eletrocatálise isoladas (149,152,162).

A análise dos resultados de NPOC, representados na Figura 45, complementa os dados de DQO discutido anteriormente, consolidando a avaliação da eficiência do processo de FEC utilizando o eletrodo $W/WO_3/BiVO_4$ sobre um efluente têxtil real. A análise dos resultados de NPOC, obtidos nesta quarta etapa experimental, permite avaliar a eficiência de diferentes modos de ação oxidativa na degradação da matéria orgânica presente no efluente têxtil real. O objetivo foi comparar a atuação isolada do semicondutor $WO_3$ com a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$, aplicada em diferentes configurações operacionais (F, FC, EL e FEC), sob condições previamente otimizadas, como efluente bruto sem sal e sem agitação, potencial de 1,0 V e tempo de reação de 8 h.

**Figura 45** - Resultados de NPOC. As medições foram conduzidas nos diferentes modos de ação, fotólise (F), fotocatálise (FC), eletrocatálise (EL) e fotoeletrocatálise (FEC) na degradação do efluente têxtil real, bem como a atuação isolada do semicondutor $WO_3$ frente à heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$.




Fonte: Próprio autor.

Na condição $WO_3$ (FEC), a redução de NPOC, com o valor de 254 mg $L^{-1}$, e eficiência de remoção de 19,69% indica que o $WO_3$ possui atividade fotoeletrocatalítica moderada, mas limitada pela alta taxa de recombinação de pares $e^-/h^+$ e pela baixa mobilidade de cargas, como já explicado anteriormente, onde, essas características são típicas de semicondutores monocomponentes com banda proibida estreita (53,54). Embora haja degradação parcial, a eficiência é inferior àquela observada com a heterojunção.

A análise integrada dos dados mostra que, enquanto o $WO_3$ isolado reduziu o NPOC a cerca de 254 mg $L^{-1}$, a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ em modo FEC reduziu o NPOC a 17,12 mg $L^{-1}$, alcançando remoção de 94,58%, um salto de eficiência que justifica a proposta da estrutura heterogênea. Do ponto de vista técnico, a

heterojunção não apenas supera o desempenho do $WO_3$, mas também oferece maior estabilidade, melhor aproveitamento da luz visível e superior capacidade de mineralização, confirmando a atuação sinérgica entre luz, potencial e arquitetura semicondutora. A combinação desses fatores promove a separação eficiente de cargas, reduz a recombinação e maximiza a geração de espécies oxidantes, resultando em degradação profunda e seletiva da matéria orgânica (77,110,127,158).

A F, realizada apenas com radiação luminosa, sem catalisador ou potencial, apresentou desempenho limitado, e inferior as demais condições, com valor de 393 $mg\,L^{-1}$, e eficiência de remoção de -24,24%. Isso se deve à ausência de espécies oxidantes fortes e à baixa capacidade da luz, sozinha, em promover a quebra de compostos orgânicos complexos. Além disso, a fotólise pode gerar subprodutos mais oxigenados e solúveis, que elevam a carga orgânica detectável (159–161). Esse resultado está em consonância com os resultados obtidos nos testes de DQO.

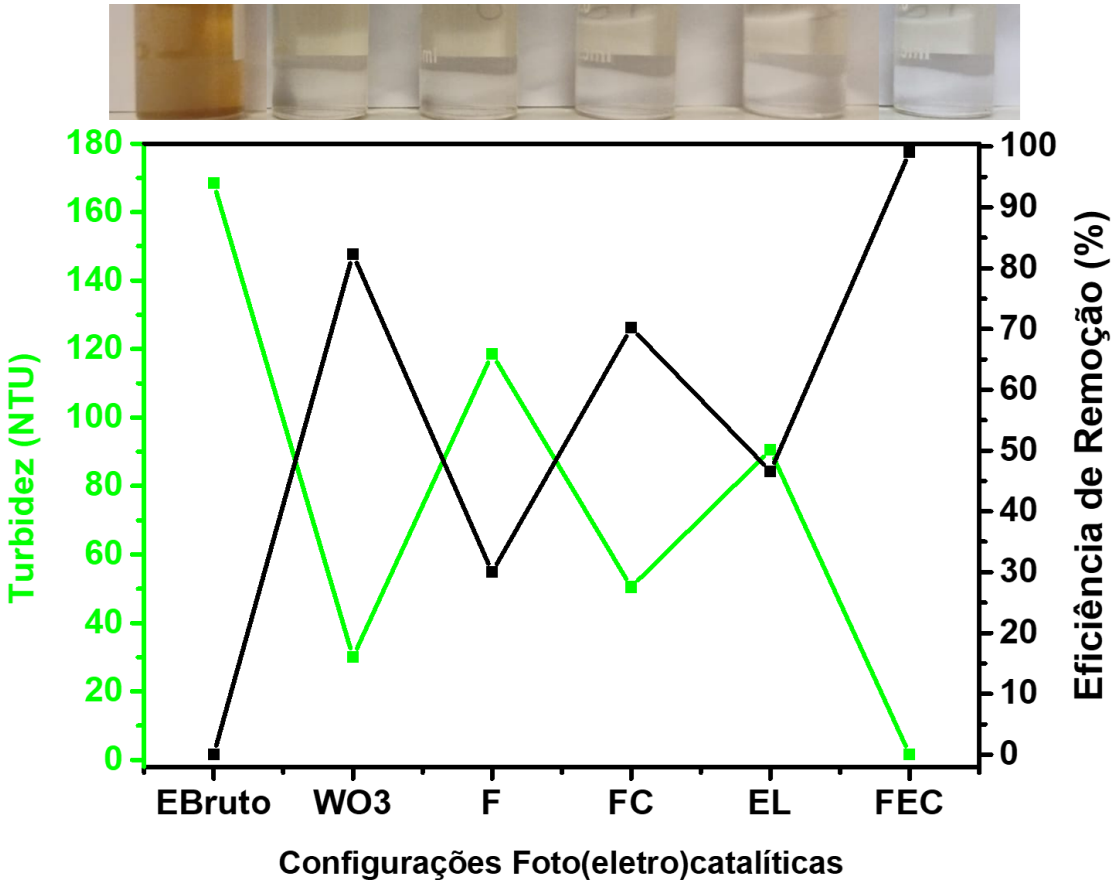
A EL, por sua vez, também apresentou desempenho limitado, onde envolveu apenas a aplicação de potencial sobre o eletrodo heterojunção, sem luz. O valor de NPOC foi de 349,4 $mg\,L^{-1}$, e eficiência de remoção de -10,46%. Isso indica que, embora o campo elétrico promova oxidação direta e geração de espécies reativas eletroquímicas, a ausência de excitação fotônica limita a separação de cargas e a produção de radicais altamente oxidantes (153–155). Esse resultado está em consonância com os resultados obtidos nos testes de DQO.

Na FC, a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ foi ativada apenas por luz. O valor de NPOC residual foi de 292,9 $mg\,L^{-1}$, e eficiência de remoção de 7,39%. Sendo consideravelmente melhor que as condições de F e EL, porém com valor bem mais abaixo que o $WO_3$ isoladamente. A maior eficiência da FC em comparação aos demais processos avaliados, com exceção do $WO_3$, deve-se à combinação da luz com a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$, que favorece a geração e separação eficiente dos pares $e^-/h^+$. A irradiação ativa os semicondutores, promovendo reações oxidativas seletivas com menor recombinação de cargas e maior produção de espécies reativas como HO•, fundamentais para a degradação da matéria orgânica (149,152,162).

Para complementar a avaliação da eficiência do processo na remediação do efluente têxtil real, foi também medida a turbidez das amostras tratadas sob as diferentes condições experimentais. A turbidez está diretamente associada à presença de partículas suspensas ou coloidais e pode refletir, de forma física, a remoção de sólidos orgânicos e inorgânicos não dissolvidos (128). O objetivo foi

comparar a atuação isolada do semicondutor $WO_3$ com a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$, aplicada em diferentes configurações operacionais (F, FC, EL e FEC), sob condições previamente otimizadas, como efluente bruto sem sal e sem agitação, potencial de 1,0 V e tempo de reação de 8 h. Os dados obtidos estão representados na Figura 46.

**Figura 46** - Resultados de Turbidez. As medições foram conduzidas nos diferentes modos de ação, fotólise (F), fotocatálise (FC), eletrocatálise (EL) e fotoeletrocatálise (FEC) na degradação do efluente têxtil real, bem como a atuação isolada do semicondutor $WO_3$ frente à heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$. (NTU - Nephelometric Turbidity Units).




Fonte: Próprio autor.

A análise do gráfico de turbidez permite compreender a eficiência física dos tratamentos na remoção de partículas suspensas e coloidais do efluente têxtil real. A amostra EBruto apresentou turbidez inicial elevada de 168,5 NTU, refletindo a alta carga de sólidos dispersos no efluente.

A condição $WO_3$ (FEC), promoveu redução considerável com valor de 30 NTU, e eficiência de remoção de 82,3%, evidenciando já um processo avançado de degradação da fração particulada.

A análise integrada dos dados mostra que, enquanto o $WO_3$ isolado reduziu a turbidez a cerca de 30 NTU, a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ em modo FEC reduziu a turbidez a 1,5 NTU, alcançando remoção de 99,1%, um salto de eficiência que justifica a proposta da estrutura heterogênea. Confirmando a atuação sinérgica entre luz, potencial e arquitetura semicondutora na remoção física e química de impurezas.

A F, por sua vez, resultou em turbidez com uma menor taxa de remoção de turbidez, sendo de 118,5 NTU, e eficiência de remoção de 30,01% sugerindo redistribuição de partículas ou formação de subprodutos coloidais, estando de acordo coma discussão anterior das análises de DQO e NPOC. A EL também teve uma redução menos branda, reduziu a turbidez a 90,5 NTU, com eficiência ligeiramente inferior à FC, devido à ausência de excitação fotônica, apresentando eficiência de remoção de 46,6%. A FC apresentou o valor de remoção de 50,5 NTU, com eficiência de remoção de 70,2% evidenciando que a ativação luminosa da heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ favorece a degradação de compostos orgânicos e a desestabilização de partículas coloidais, promovendo sua agregação e sedimentação.

Com base nos resultados obtidos nesta etapa, que comparou diferentes modos de ação oxidativa (F, FC, EL e FEC) e a atuação isolada do fotoânodo $WO_3$, fica evidente a melhor eficiência da heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ aplicada no processo de FEC. Os parâmetros analisados, de DQO, NPOC e turbidez demonstraram que a FEC com heterojunção foi significativamente mais eficaz na degradação da matéria orgânica e remoção de partículas suspensas, atingindo remoções superiores a 90% em todas as métricas. A comparação com o $WO_3$ isolado evidencia os ganhos conferidos pela engenharia de heterojunções, uma vez que esse semicondutor, embora fotoativo, apresentou menor eficiência devido à recombinação de cargas e limitação de transporte eletrônico. Já as condições F e EL mostraram resultados contraproducentes, com possíveis formações de subprodutos coloidais ou redistribuição de carga orgânica. A FC apresentou desempenho intermediário, mostrando que mesmo sem aplicação de potencial, a heterojunção é capaz de atuar de forma seletiva e eficiente sob irradiação luminosa. Portanto, os dados confirmam que a integração de luz, potencial e arquitetura semicondutora otimizada é essencial

para alcançar degradação avançada e mineralização parcial de efluentes complexos, como o efluente têxtil utilizado nesse trabalho.

# 5 CONCLUSÃO

O estudo e otimização para a síntese do eletrodo de $W/WO_3$ utilizando 2 metodologias, mostram que apesar dos resultados expostos apresentarem melhores pontos para a metodologia $W_{M1}$, a falta de reprodutibilidade de síntese da metodologia acabou por dificultar o processo de construção e estudo deste eletrodo. Desse modo, avaliando os dados obtidos, a metodologia escolhida para prosseguimento da pesquisa foi a do eletrodo $W_{M2\text{-}30}$, onde apresentou melhor reprodutibilidade e estabilidade durante o processo.

A maior densidade de fotocorrente foi obtido para a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ do eletrodo com a plastificação de 10 camadas, para irradiação com simulador solar com filtro solar AM1.5G, obtendo um aumento de 157,14% em relação ao $WO_3$ (0,7 mA $cm^{-2}$ – 1,8 mA $cm^{-2}$). Estes resultados contribuem para um melhor desempenho da estrutura de heterojunção tipo II, superação das limitações do $BiVO_4$, o que levou a uma melhor eficiência fotoeletrocatalítica do semicondutor de $W/WO_3/BiVO_4$.

Parâmetros tais como: eletrólito suporte, potencial aplicado, tempo de reação na degradação do efluente real têxtil foram otimizados ao longo de 3 etapas, onde foi possível validar, de forma sistemática e aprofundada, a eficiência do sistema FEC na heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ na degradação de um efluente têxtil real, operando sob condições eletrolíticas ambientalmente sustentáveis e com variáveis operacionais otimizadas. A primeira etapa estabeleceu que o uso do efluente bruto sem adição de eletrólito ou agitação resulta não apenas em simplicidade operacional, mas também em boa performance degradativa. Na segunda etapa, a otimização do potencial aplicado evidenciou que 1,0 V oferece o melhor equilíbrio entre separação eficiente de cargas, geração de espécies oxidantes e estabilidade do sistema, maximizando a eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO, NPOC) e turbidez. A terceira etapa, dedicada à otimização do tempo de reação, mostrou que a maior parte da degradação ocorre até 8 horas de tratamento, com os ganhos adicionais observados após esse ponto sendo marginais, ou seja, com aumento expressivo do tempo e energia consumidos, mas sem incremento proporcional da eficiência. Assim, o tempo de 8h foi considerado ideal para viabilizar técnica e economicamente o processo. Apresentando valores de remoção finais, com as condições otimizadas, de DQO de 95,84%, NPOC de 94,58%, turbidez de 99,1% e porcentagem de descoloração analisada por espectrometria de UV-VIS de 91,66%.

A atuação fotoeletrocatalítica isolada do semicondutor $WO_3$ foi confrontada em comparação com a heterojunção de $W/WO_3/BiVO_4$, onde a análise integrada dos dados mostra que, enquanto o $WO_3$ isolado apresentou valores de remoção de DQO de 55,67%, NPOC de 19,69% e turbidez de 82,3% , a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$ em modo FEC apresentou valores de remoção de DQO de 95,84%, NPOC de 94,58%, turbidez de 99,1%. Onde, a heterojunção não apenas supera o desempenho do $WO_3$, mas também oferece maior estabilidade, melhor aproveitamento da luz visível e superior capacidade de mineralização.

A comparação entre fotólise, eletrocatálise, fotocatálise e fotoeletrocatálise mostra que o sistema FEC mostrou-se mais eficiente, obtendo uma mineralização de matéria orgânica de DQO de 95,84%, NPOC de 94,58%. Levando à conclusão de que a metodologia adotada é bastante promissora para degradação de efluentes têxteis reais.

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que o uso de eletrodos de $W/WO_3/BiVO_4$, pode ser uma promissora alternativa para tratamento de efluentes têxteis. A FEC é uma técnica eficiente para a degradação de efluentes industriais, considerando-se que permitiu 95% de mineralização de matéria orgânica altamente resistente aos tratamentos convencionais, sem geração de subprodutos tóxicos até o momento.

Embora os resultados obtidos indiquem alta eficiência da FEC com a heterojunção $W/WO_3/BiVO_4$, ainda se faz necessário realizar análises complementares por HPLC-MS (cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas) antes e após o tratamento. Essa técnica permitirá a identificação e monitoramento com precisão dos subprodutos gerados durante a degradação, muitos dos quais podem não ser detectados por parâmetros globais como a DQO e NPOC. Além disso, o HPLC-MS é fundamental para avaliar a formação de compostos intermediários potencialmente tóxicos, garantindo que o tratamento não apenas remova a carga orgânica, mas também elimine riscos ambientais e sanitários.

# 6 EXPERIMENTOS FUTUROS

Ficam como etapas futuras para este trabalho:

- Analisar os subprodutos de degradação por HPLC-MS: Avaliar qualitativamente e quantitativamente os compostos intermediários antes e após o tratamento, verificando toxicidade e persistência ambiental.
- Caracterizar os eletrodos por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS): Investigar a composição química superficial e os estados de oxidação dos elementos presentes nos eletrodos $W/WO_3/BiVO_4$ por meio de XPS, antes e após os ciclos de tratamento.

# REFERÊNCIAS


1. IEMI. Instituto de Estudos e Marketing Industrial Ltda. BRASILTÊXTIL : RELATÓRIO SETORIAL DA INDUSTRIA TÊXTIL BRASILEIRA 2024. 2024 [cited 2025 Feb 19]; Available from: https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor
2. ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil. PERFIL DO SETOR TÊXTIL 2024. 2024.
3. PIA - PESQUISA INDUSTRIAL ANUAL. PANORAMA DA INDUSTRIA TÊXTIL (2021) [Internet]. 2021 [cited 2025 Feb 19]. Available from: https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2012-agencia-de-noticias/noticias/37246-pia-2021-ocupacao-na-industria-cresce-5-3-mas-nao-recupera-perdas-dos-ultimos-dez-anos
4. Zanoni MVB, Yanamaka H. Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. Fronteiras. 2016. 55–65 p.
5. Trotta PA. CORANTES TÊXTEIS: IMPACTO E SUSTENTABILIDADE Uma revisão bibliográfica. 2024.
6. Palaniappan Meena. Clearing the waters : a focus on water quality solutions. Pacific Institute ; United Nations Environment Programme, Division of Environmental Policy Implementation; 2010. 88 p.
7. Gore. A C et al. ,. ENDOCRINE DISRUPTING CHEMICALS: THREATS TO HUMAN HEALTH PESTICIDES, PLASTICS, FOREVER CHEMICALS, AND BEYOND. 2024 Feb;
8. Marchi CMDF. Estratégias da gestão de resíduos têxteis na Região Metropolitana de Estocolmo. Cadernos Metrópole. 2020 Apr;22(47):273–96.
9. Al-Tohamy R, Ali SS, Li F, Okasha KM, Mahmoud YAG, Elsamahy T, et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. Ecotoxicol Environ Saf [Internet]. 2022 Feb;231:113160. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651321012720
10. De J, Ferreira S. PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS SUSTENTÁVEIS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL: UMA ANÁLISE BIBLIOGRÁFICA. 2023.
11. Nunes GR. GERAÇÃO E TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL. 2019.

12. Zeng Q, Lyu L, Gao Y, Chang S, Hu C. A self-sustaining monolithic photoelectrocatalytic/photovoltaic system based on a WO3/BiVO4 photoanode and Si PVC for efficiently producing clean energy from refractory organics degradation. Appl Catal B [Internet]. 2018 Dec;238:309–17. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337318306155
13. Silva JC. DEGRADAÇÃO DE MISTURA DE CORANTES TÊXTEIS EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS. 2018.
14. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. 2005.
15. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011. 2011;
16. Martins PE. Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. 1976;
17. COPAM-CERH/MG - Conselho Estadual de Política Ambiental. Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais. DELIBERAÇÃO NORMATIVA CONJUNTA COPAM-CERH/MG Nº 8, DE 21 DE NOVEMBRO DE 2022. [Internet]. 2022 [cited 2025 Mar 25]. Available from: https://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=56521
18. ONU. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. 2016.
19. Hametner M. Economics without ecology: How the SDGs fail to align socioeconomic development with environmental sustainability. Ecological Economics. 2022 Sep 1;199.
20. Machado e Merino. Alocação de Recursos e Desempenho dos ODS: uma abordagem analítica para países em desenvolvimento. 2023.
21. Oliveira Chaves N, Caliandra L, De Carvalho F, Pessoa RM, Oliveira B. AS PRINCIPAIS TÉCNICAS UTILIZADAS PARA REMOÇÃO DE CORANTES DAS ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL: UMA REVISÃO The main techniques used for the removal of dyes from textile industry wastewater: a review. 2022;14. Available from: http://dx.doi.org/dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2022.v14.p.e20221406
22. Babel S, Agustiono Kurniawan T. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. Vol. 97, Journal of Hazardous Materials. 2003.

23. Yasuhara A, Katami T, Shibamoto T, Yasuhara A, Katami T. Dioxin Formation from Waste Incineration. Vol. 190, Rev Environ Contam Toxicol. 2007.
24. Benner J, Helbling DE, Kohler HPE, Wittebol J, Kaiser E, Prasse C, et al. Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes? Vol. 47, Water Research. Elsevier Ltd; 2013. p. 5955–76.
25. Nareejun W, Ponchio C. Novel photoelectrocatalytic/solar cell improvement for organic dye degradation based on simple dip coating WO3/BiVO4 photoanode electrode. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2020 Aug 1;212.
26. Alulema-Pullupaxi P, Espinoza-Montero PJ, Sigcha-Pallo C, Vargas R, Fernández L, Peralta-Hernández JM, et al. Fundamentals and applications of photoelectrocatalysis as an efficient process to remove pollutants from water: A review. Chemosphere. 2021;281(December 2020).
27. Ghernaout D, Elboughdiri N, Ghareba S, Salih A. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Disinfecting Water—Fresh Perspectives. OAlib. 2020;07(04):1–12.
28. Cheng M, Zeng G, Huang D, Lai C, Xu P, Zhang C, et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. Vol. 284, Chemical Engineering Journal. Elsevier; 2016. p. 582–98.
29. Wang JL, Xu LJ. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. Crit Rev Environ Sci Technol. 2012 Feb 1;42(3):251–325.
30. Sirés I, Brillas E, Oturan MA, Rodrigo MA, Panizza M. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. Environmental Science and Pollution Research. 2014;21(14):8336–67.
31. Oturan MA, Aaron JJ. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. Vol. 44, Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2014. p. 2577–641.
32. Bessegato GG, Guaraldo TT, de Brito JF, Brugnera MF, Zanoni MVB. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. Electrocatalysis. 2015;6(5):415–41.

33. Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. Vol. 36, Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2006. p. 1–84.
34. Nogueira F et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. 2012;
35. Suri RPS, Liu J, Hand DW, Crittenden JC, Perram DL, Mullins ME. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. Water Environment Research. 1993 Jul;65(5):665–73.
36. Brito FJ. Sistemas Fotoeletrocatalíticos Baseados em Eletrodos de Ti/TiO2-CuO, NtTiO2-NsCuO, NtTiO2 ZrO2 e GDL-Cu2O Aplicados de Forma Isolada e Concomitantemente à Oxidação da Água, Redução de CO2 Dissolvido e Oxidação de Compostos Orgânicos da Água Residual de Petróleo. 2018;
37. Machado F, Teixeira ACSC, Ruotolo LAM. Critical review of Fenton and photo-Fenton wastewater treatment processes over the last two decades [Internet]. Vol. 20, International Journal of Environmental Science and Technology. Springer Berlin Heidelberg; 2023. 13995–14032 p. Available from: https://doi.org/10.1007/s13762-023-05015-3
38. Krishnan Rajeshwar. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. Encyclopedia of Electrochemistry. 2007;
39. Brugnera MF, Rajeshwar K, Cardoso JC, Zanoni MVB. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TIO2 nanotubular array electrodes. Chemosphere [Internet]. 2010;78(5):569–75. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.10.058
40. Watcharenwong A, Chanmanee W, de Tacconi NR, Chenthamarakshan CR, Kajitvichyanukul P, Rajeshwar K. Anodic growth of nanoporous WO3 films: Morphology, photoelectrochemical response and photocatalytic activity for methylene blue and hexavalent chrome conversion. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2008 Jan 1;612(1):112–20.
41. Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Vol. 43, J. Chem. Soc. Japan (Kogyo Kagaku Zasshi). 1972.
42. Tryk DA, Fujishima A, Honda K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects [Internet]. Vol. 45, Electrochimica Acta. 2000. Available from: www.elsevier.nl/locate/electacta

43. Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, Wake H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders (Sterilization; semiconductor; Saccharomyces cereoisiae; coenzyme A). Vol. 29, FEMS Microbiology Letters. 1985.
44. AMETA R. ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR WASTEWATER TREATMENT Emerging Green Chemical Technology. In: Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment [Internet]. Elsevier; 2018. p. 403–12. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128104996000279
45. Murillo-Sierra JC, Hernández-Ramírez A, Hinojosa-Reyes L, Guzmán-Mar JL. A review on the development of visible light-responsive WO3-based photocatalysts for environmental applications. Chemical Engineering Journal Advances [Internet]. 2021 Mar;5:100070. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666821120300703
46. Hariganesh S, Vadivel S, Maruthamani D, Rangabhashiyam S. Disinfection by-products in drinking water: detection and treatment methods. In: Disinfection By-products in Drinking Water: Detection and Treatment. Elsevier; 2020. p. 279–304.
47. Bessegato GG, Guaraldo TT, Zanoni MVB. Enhancement of Photoelectrocatalysis Efficiency by Using Nanostructured Electrodes. Intech [Internet]. 2014;11(tourism):13. Available from: https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics
48. Li Z, Zhang Z, Wang L, Meng X. Bismuth chromate (Bi2CrO6): A promising semiconductor in photocatalysis. J Catal. 2020 Feb 1;382:40–8.
49. Meng X, Zhang Z. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. Vol. 423, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Elsevier B.V.; 2016. p. 533–49.
50. Coelho D, Gaudêncio JPRS, Carminati SA, Ribeiro FWP, Nogueira AF, Mascaro LH. Bi electrodeposition on WO3 photoanode to improve the photoactivity of the WO3/BiVO4 heterostructure to water splitting. Chemical Engineering Journal. 2020 Nov 1;399.
51. He D, Wang L, Li H, Yan T, Wang D, Xie T. Self-assembled 3D hierarchical clew-like Bi2WO6 microspheres: Synthesis, photo-induced charges transfer

properties, and photocatalytic activities. CrystEngComm. 2011 Jun 21;13(12):4053–9.

52. Bessegato GG, Cardoso JC, Zanoni MVB. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO2 nanotube anodes. Catal Today [Internet]. 2015;240(PA):100–6. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.073
53. Silva CCG, Torquato LD de M, de Araújo BC, Mantilla HDR, Zanoni MVB, Garrido SS. Assessment of WO3 electrode modified with intact chloroplasts as a novel biohybrid platform for photocurrent improvement. Bioelectrochemistry. 2022;147(February).
54. Souza BA, Perini JA, Giannini MJSM, Zanoni MVB. Fast removal of Candida parapsilosis from hemodialysis dialysate using ultraviolet or visible light at nanoporous W/WO3 electrodes. J Environ Chem Eng. 2019 Aug 1;7(4).
55. Goulart LA, Santos GOS, Eguiluz KIB, Salazar-Banda GR, Lanza MRV, Saez C, et al. Towards a higher photostability of ZnO photo-electrocatalysts in the degradation of organics by using MMO substrates. Chemosphere. 2021;271.
56. Zhang X, Yu W, Guo Y, Li S, Chen Y, Wang H, et al. Recent advances in photoelectrocatalytic advanced oxidation processes: From mechanism understanding to catalyst design and actual applications. Vol. 455, Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V.; 2023.
57. Espinoza-Montero PJ, Vargas R, Alulema-Pullupaxi P, Fernández L. Photoelectrocatalysis: Principles and Applications. In: Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment [Internet]. Boca Raton: CRC Press; 2022. p. 53–68. Available from: https://www.taylorfrancis.com/books/9781003165958/chapters/10.1201/9781003165958-5
58. Cardoso JC, Lizier TM, Zanoni MVB. Highly ordered TiO2 nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. Appl Catal B [Internet]. 2010;99(1–2):96–102. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.005
59. Paschoal FMM, Nuñez L, Lanza MR de V, Zanoni MVB. Nitrate Removal on a Cu/Cu2O Photocathode under UV Irradiation and Bias Potential. Journal of Advanced Oxidation Technologies. 2016 Jan 1;16(1).

60. Paschoal FMM, Anderson MA, Zanoni MVB. Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry. J Hazard Mater. 2009;166(1):531–7.
61. Brugnera MF, Miyata M, Zocolo GJ, Fujimura Leite CQ, Boldrin Zanoni MV. A photoelectrocatalytic process that disinfects water contaminated with Mycobacterium kansasii and Mycobacterium avium. Water Res. 2013;47(17):6596–605.
62. Brito JF de, Hudari FF, Zanoni MVB. Photoelectrocatalytic performance of nanostructured p-n junction NtTiO2/NsCuO electrode in the selective conversion of CO2 to methanol at low bias potentials. Journal of CO2 Utilization. 2018 Mar 1;24:81–8.
63. Guaraldo TT, Brito JF de, Wood D, Zanoni MVB. A New Si/TiO2/Pt p-n Junction Semiconductor to Demonstrate Photoelectrochemical CO2 Conversion. Electrochim Acta. 2015 Dec;185:117–24.
64. Carvalho VJ. DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE POLUENTE ORGÂNICO SIMULTÂNEA À ELETROSSÍNTESE DE AMÔNIA VIA REDUÇÃO DE NITROGÊNIO Araraquara. 2025.
65. Zanoni MVB, Guaraldo T. Photoelectrochemical Hydrogen Generation and Concomitant Organic Dye Oxidation under TiO 2 Nanotube . ECS Trans. 2013;50(36):63–70.
66. Callister W, Rethwisch D. Fundamentals of materals science and engineering an integrated approach. 2015.
67. Bueno RT, Lopes OF, Carvalho KTG, Ribeiro C, Mouraõ HAJL. Heterostructured semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes. Quim Nova. 2019;42(6):661–75.
68. Ferreira et al. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE TiO2 DOPADO COM LANTANÍDEOS (Ti1-x Gd x O2 e Ti1-x La x O2) PARA APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS. 2020.
69. Pires RH, Brugnera MF, Zanoni MVB, Giannini MJSM. Effectiveness of photoelectrocatalysis treatment for the inactivation of Candida parapsilosis sensu stricto in planktonic cultures and biofilms. Appl Catal A Gen [Internet]. 2016;511:149–55. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.036

70. Hausbrand R. Fundamental Aspects of Interface Formation and Charge Transfer. In 2020. p. 11–24. Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-52826-3_2
71. Paramasivam I, Jha H, Liu N, Schmuki P. A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO 2 Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. Small [Internet]. 2012 Oct 22;8(20):3073–103. Available from: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smll.201200564
72. Paramanik L, Sultana S, Parida KM. Photocatalytic and photo-electrochemical ammonia synthesis over dimensional oriented cobalt titanate/nitrogen-doped reduced graphene oxide junction interface catalyst. J Colloid Interface Sci. 2022 Nov 1;625:83–99.
73. Candia-Onfray C, Irikura K, Calzadilla W, Rojas S, Boldrin Zanoni MV, Salazar R. Degradation of contaminants of emerging concern in a secondary effluent using synthesized MOF-derived photoanodes: A comparative study between photo-, electro- and photoelectrocatalysis. Chemosphere [Internet]. 2023;315(October 2022):137683. Available from: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137683
74. Brillas E. Solar photoelectro-Fenton: A very effective and cost-efficient electrochemical advanced oxidation process for the removal of organic pollutants from synthetic and real wastewaters. Chemosphere [Internet]. 2023 Jun;327:138532. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653523007993
75. Chen C, Ma W, Zhao J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. Chem Soc Rev. 2010 Oct 19;39(11):4206–19.
76. Medina M, Carvalho VJ, da Silva LA, Borges GG, Capelupi T, Piani A, et al. Electrocatalytic contributions from Brazilian research groups for clean energy conversion and environmental remediation. Journal of Solid State Electrochemistry. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH; 2024.
77. Coelho D, Gaudêncio JPRS, Carminati SA, Ribeiro FWP, Nogueira AF, Mascaro LH. Bi electrodeposition on WO3 photoanode to improve the photoactivity of the WO3/BiVO4 heterostructure to water splitting. Chemical Engineering Journal. 2020 Nov 1;399.

78. Fraga LE, Valnice M, Zanoni B. Nanoporous of W/WO 3 Thin Film Electrode Grown by Electrochemical Anodization Applied in the Photoelectrocatalytic Oxidation of the Basic Red 51 used in Hair Dye. Vol. 22, Article J. Braz. Chem. Soc. 2011.
79. Yin C, Zhu S, Zhang D. 3D nanostructured WO3/BiVO4 heterojunction derived from Papilio Paris for efficient water splitting. RSC Adv. 2017;7(44):27354–60.
80. Zhu T, Chong MN, Chan ES. Nanostructured tungsten trioxide thin films synthesized for photoelectrocatalytic water oxidation: A review. Vol. 7, ChemSusChem. Wiley-VCH Verlag; 2014. p. 2974–97.
81. Liu Q, Chen Q, Bai J, Li J, Li J, Zhou B. Enhanced photoelectrocatalytic performance of nanoporous WO3 photoanode by modification of cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst. Journal of Solid State Electrochemistry. 2014 Jan 1;18(1):157–61.
82. Kolhe PS, Mutadak P, Maiti N, Sonawane KM. Synthesis of WO3 nanoflakes by hydrothermal route and its gas sensing application. Sens Actuators A Phys. 2020 Apr 1;304.
83. Li W, Da P, Zhang Y, Wang Y, Lin X, Gong X, et al. WO3 nanoflakes for enhanced photoelectrochemical conversion. ACS Nano. 2014 Nov 25;8(11):11770–7.
84. Su J, Feng X, Sloppy JD, Guo L, Grimes CA. Vertically aligned WO3 nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: Synthesis and photoelectrochemical properties. Nano Lett. 2011 Jan 12;11(1):203–8.
85. Zeb S, Sun G, Nie Y, Cui Y, Jiang X. Synthesis of highly oriented WO3 nanowire bundles decorated with Au for gas sensing application. Sens Actuators B Chem. 2020 Oct 15;321.
86. Yao S, Qu F, Wang G, Wu X. Facile hydrothermal synthesis of WO3 nanorods for photocatalysts and supercapacitors. J Alloys Compd. 2017;724:695–702.
87. Singh VK, Tiwari RS, Srivastava A. Growth of Highly Crystalline Bundles of WO 3 Nanorod under Facile Hydrothermal Condition [Internet]. Available from: http://www.ripublication.com
88. Wang N, Wang D, Li M, Shi J, Li C. Photoelectrochemical water oxidation on photoanodes fabricated with hexagonal nanoflower and nanoblock WO3. Nanoscale. 2014 Feb 21;6(4):2061–6.

89. Qiu M, Sun P, Shen L, Wang K, Song S, Yu X, et al. WO3 nanoflowers with excellent pseudo-capacitive performance and the capacitance contribution analysis. J Mater Chem A Mater. 2016;4(19):7266–73.
90. Kwong WL, Koshy P, Hart JN, Xu W, Sorrell CC. Critical role of {002} preferred orientation on electronic band structure of electrodeposited monoclinic WO3 thin films. Sustain Energy Fuels. 2018;2(10):2224–36.
91. Guo Y, Quan X, Lu N, Zhao H, Chen S. High photocatalytic capability of self-assembled nanoporous WO3 with preferential orientation of (002) planes. Environ Sci Technol. 2007 Jun 15;41(12):4422–7.
92. Zheng JY, Sun Q, Cui J, Yu X, Li S, Zhang L, et al. Review on recent progress in WO3-based electrochromic films: preparation methods and performance enhancement strategies. Nanoscale. 2022;15(1):63–79.
93. Naqvi SQUA, Raza SA, Soon YW, Liu Y, Jennings JR. Low-cost Preparation of WO3/BiVO4Nanocomposite Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing Ltd; 2021.
94. Xu S, Fu D, Song K, Wang L, Yang Z, Yang W, et al. One-dimensional WO3/BiVO4 heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting. Chemical Engineering Journal. 2018 Oct;349:368–75.
95. Reis RYN, Gonzaga IMD, Gonçalves R, Fernandes CHM, Assis M, Pereira EC, et al. WO3/BiVO4 heterojunctions: Photoelectrochemical performance for dexamethasone degradation and toxicity assessment in Lactuca sativa. Electrochim Acta. 2025 Jun 20;526.
96. Hong SJ, Lee S, Jang JS, Lee JS. Heterojunction BiVO4/WO3 electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. Energy Environ Sci. 2011 May;4(5):1781–7.
97. Lopes. HETEROSTRUCTURE FORMATION OF BiVO 4 WITH DIFFERENT Bi COMPOUNDS: ROLE OF THE HETEROJUNCTION ON PHOTOCATALYTIC PROPERTIES. 2016.
98. Kudo A, Ueda K, Kato H, Mikami I. Photocatalytic O 2 evolution under visible light irradiation on BiVO 4 in aqueous AgNO 3 solution. Vol. 53, Catalysis Letters. 1998.

99. Liang Y, Tsubota T, Mooij LPA, Van De Krol R. Highly improved quantum efficiencies for thin film BiVO4 photoanodes. Journal of Physical Chemistry C. 2011 Sep 8;115(35):17594–8.
100. Ju S, Seok HJ, Jun J, Huh D, Son S, Kim K, et al. Fully blossomed WO3/BiVO4 structure obtained via active facet engineering of patterned FTO for highly efficient Water splitting. Appl Catal B. 2020 Apr 1;263.
101. Jarnpho N, Rungrittipanyo C, Klaythong K. Optimizing Precursor pH for Enhanced $WO_3$/$BiVO_4$ Heterojunction Photoanode Performance. Progress in Applied Science and Technology [Internet]. 2025 Apr 28;15(1):19–25. Available from: https://ph02.tci-thaijo.org/index.php/past/article/view/258126
102. Telpande, Dilip V. Parwate HD. Stability Testing of Non-Toxic Bismuth Vanadate According to Pharmaceutical Criteria. Int J Innov Res Sci Eng Technol. 2015 Jul 25;04(07):5350–4.
103. Tolod KR, Hernández S, Russo N. Recent advances in the BiVO4 photocatalyst for sun-driven water oxidation: Top-performing photoanodes and scale-up challenges. Vol. 7, Catalysts. MDPI; 2017.
104. Xiao C, Assavachin S, Hahn W, Wang L, Van Benthem K, Osterloh FE. Flux synthesis of single crystal bismuth vanadate (BiVO4) nanowires and their visible light driven photocatalytic water oxidation properties. J Mater Chem A Mater. 2025 Feb 6;
105. Walsh A, Yan Y, Huda MN, Al-Jassim MM, Wei SH. Band edge electronic structure of BiVO 4: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals. Chemistry of Materials. 2009 Feb 10;21(3):547–51.
106. Yaw CS, Ruan Q, Tang J, Soh AK, Chong MN. A Type II n-n staggered orthorhombic V2O5/monoclinic clinobisvanite BiVO4 heterojunction photoanode for photoelectrochemical water oxidation: Fabrication, characterisation and experimental validation. Chemical Engineering Journal [Internet]. 2019 May;364:177–85. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894719301986
107. Mascaro LH, Pockett A, Mitchels JM, Peter LM, Cameron PJ, Celorrio V, et al. One-step preparation of the BiVO4 film photoelectrode. Journal of Solid State Electrochemistry. 2015 Jan 1;19(1):31–5.

108. Lotfi S, Ouardi M El, Ahsaine HA, Assani A. Recent progress on the synthesis, morphology and photocatalytic dye degradation of BiVO4 photocatalysts: A review. Catal Rev Sci Eng. 2024;66(1):214–58.
109. Wang W, Han Q, Zhu Z, Zhang L, Zhong S, Liu B. Enhanced photocatalytic degradation performance of organic contaminants by heterojunction photocatalyst BiVO4/TiO2/RGO and its compatibility on four different tetracycline antibiotics. Advanced Powder Technology. 2019 Sep 1;30(9):1882–96.
110. Khoomortezaei S, Abdizadeh H, Golobostanfard MR. Triple Layer Heterojunction WO3/BiVO4/BiFeO3 Porous Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. ACS Appl Energy Mater. 2019 Sep 23;2(9):6428–39.
111. Godoi et al. Métodos analíticos aplicados ao monitoramento de processos biológicos de tratamento de águas residuárias. Métodos analíticos aplicados ao monitoramento de processos biológicos de tratamento de águas residuárias. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos; 2021.
112. Fujii S, Murakami S, Zhang L, Watanabe S. Selective fabrication of tungsten nano-oxides via submerged photosynthesis with hydrogen peroxide for chromic device application. 2021.
113. Zhu T, Chong MN, Chan ES. Nanostructured Tungsten Trioxide Thin Films Synthesized for Photoelectrocatalytic Water Oxidation: A review. ChemSusChem. 2014 Nov 2;7(11):2974–97.
114. Souza BA, Perini JA, Giannini MJSM, Zanoni MVB. Fast removal of Candida parapsilosis from hemodialysis dialysate using ultraviolet or visible light at nanoporous W/WO3 electrodes. J Environ Chem Eng [Internet]. 2019 Aug;7(4):103104. Available from: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343719302271
115. Shi X, Herraiz-Cardona I, Bertoluzzi L, Lopez-Varo P, Bisquert J, Park JH, et al. Understanding the synergistic effect of $WO_3$–$BiVO_4$ heterostructures by impedance spectroscopy. Physical Chemistry Chemical Physics. 2016;18(13):9255–61.
116. Naqvi SQUA, Raza SA, Soon YW, Liu Y, Jennings JR. Low-cost Preparation of $WO_3$/$BiVO_4$ Nanocomposite Photoanodes for Photoelectrochemical Water Oxidation. IOP Conf Ser Earth Environ Sci. 2021 Jul 1;812(1):012007.

117. RIBEIRO DV, SOUZA CAC, ABRANTES JCC. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. Revista IBRACON de Estruturas e Materiais. 2015 Aug;8(4):529–46.
118. Claudino CH, André S. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC Desenvolvimento de fotoeletrocatalisadores baseados em nanoestruturas híbridas de WO 3 /BiVO 4 , nitreto de carbono grafítico e cubanos de cobalto. 2023.
119. Hessel De Oliveira C, Sitta E, Cnpq B, Fapesp B, Carlos S. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS OXIDAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE METANOL, ETILENO GLICOL E GLICEROL EM CdS, BiVO 4 E BiVO 4 :Zr-Mo:Pt. 2023.
120. Carrico A, Cruz De Moraes F. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. 2019.
121. Ribeiro FWP, Gromboni MF, Marken F, Mascaro LH. Photoelectrocatalytic properties of BiVO4 prepared with different alcohol solvents. Int J Hydrogen Energy. 2016 Oct;41(39):17380–9.
122. Yang M. Fern-shaped bismuth dendrites electrodeposited at hydrogen evolution potentials. J Mater Chem. 2011;21(9):3119.
123. Bilican D, Fornell J, Sort J, Pellicer E. Electrochemical Synthesis of Bismuth Particles: Tuning Particle Shape through Substrate Type within a Narrow Potential Window. Materials. 2017 Jan 6;10(1):43.
124. Leite et al. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO: ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DO WOx. 2019.
125. Myrick ML, Simcock MN, Baranowski M, Brooke H, Morgan SL, McCutcheon JN. The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited. Appl Spectrosc Rev. 2011 Feb 24;46(2):140–65.
126. Nguyen Van C, Do TH, Chen JW, Tzeng WY, Tsai KA, Song H, et al. WO3 mesocrystal-assisted photoelectrochemical activity of BiVO4. NPG Asia Mater. 2017 Mar 10;9(3):e357–e357.
127. Shi X, Herraiz-Cardona I, Bertoluzzi L, Lopez-Varo P, Bisquert J, Park JH, et al. Understanding the synergistic effect of WO3-BiVO4 heterostructures by impedance spectroscopy. Physical Chemistry Chemical Physics. 2016 Apr 7;18(13):9255–61.
128. Silva et al. Tratamento fotocatalítico de efluente têxtil empregando TiO 2 em pó e suportado. 2011.

129. Gonzaga IMD, Gonçalves R, Fernandes CHM, Assis M, Teixeira IF, Mascaro LH. Efficient photoelectrochemical real textile wastewater detoxification using photoanodes of C3N4–BiVO4. Chemosphere. 2024 Mar;352:141315.
130. Patial B, Bansal A, Gupta R, Mittal SK. Investigating Role of BiVO4 Nanoparticles in Degradation of Textile Dye in Effluent Water. In 2024. p. 237–45.
131. Cai Z, Gao J, Li X. Synthesis and third-order optical nonlinearities of anthracenedione derivatives. Dyes and Pigments. 2007;74(2):494–500.
132. Mamba G, Mbianda XY, Mishra AK. Photocatalytic degradation of the diazo dye naphthol blue black in water using MWCNT/Gd,N,S-TiO2 nanocomposites under simulated solar light. J Environ Sci (China). 2015 Jul 1;33:219–28.
133. Borker P, Salker A V. Solar assisted photocatalytic degradation of Naphthol Blue Black dye using Ce1-xMnxO2. Mater Chem Phys. 2007 Jun 15;103(2–3):366–70.
134. Zhang H, Yang H, Xie K, Hou A, Gao A. Novel reactive dyes with intramolecular color matching combination containing different chromophores. Dyes and Pigments. 2018 Dec 1;159:576–83.
135. Abul N, Yildiz Arslan S, Unver Y, Ozdemir H. Decolorization of Azo and Anthraquinone Dyes Using Recombinant Horseradish Peroxidase A2A Isoenzyme Produced by Komagataella phaffii. Appl Biochem Biotechnol. 2025;
136. Shan B, Xiong W, Zhang S. Dyeing method and properties of a novel blue azoanthraquinone reactive dye on cotton. Molecules. 2019;24(7).
137. Sims MT, Abbott LC, Cowling SJ, Goodby JW, Moore JN. Molecular Design Parameters of Anthraquinone Dyes for Guest-Host Liquid-Crystal Applications: Experimental and Computational Studies of Spectroscopy, Structure, and Stability. Journal of Physical Chemistry C. 2016 May 26;120(20):11151–62.
138. Epolito WJ, Lee YH, Bottomley LA, Pavlostathis SG. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. Dyes and Pigments. 2005 Oct;67(1):35–46.
139. Cheriaa J, Khaireddine M, Rouabhia M, Bakhrouf A. Removal of triphenylmethane dyes by bacterial consortium. The Scientific World Journal. 2012;2012.
140. Tamara et al. Degradação Fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO2. 2010;

141. Paschoal FMM, Anderson MA, Zanoni MVB. The photoelectrocatalytic oxidative treatment of textile wastewater containing disperse dyes. Desalination [Internet]. 2009;249(3):1350–5. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.024
142. Bessegato GG, Cardoso JC, Silva BF Da, Zanoni MVB. Enhanced photoabsorption properties of composites of Ti/TiO2 nanotubes decorated by Sb2S3 and improvement of degradation of hair dye. J Photochem Photobiol A Chem [Internet]. 2014;276:96–103. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.12.001
143. Ma Q, Song R, Ren F, Wang H, Gao W, Li Z, et al. Photoelectrocatalytic degradation of refractory pollutants over WO3/W network photoelectrode with heterophase junction for enhancing mass transportation and charge separation. Appl Catal B. 2022 Jul 15;309.
144. Meng X, Zhang Z, Li X. Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: A review. Vol. 24, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Elsevier; 2015. p. 83–101.
145. Navidpour AH, Abbasi S, Li D, Mojiri A, Zhou JL. Investigation of Advanced Oxidation Process in the Presence of TiO2 Semiconductor as Photocatalyst: Property, Principle, Kinetic Analysis, and Photocatalytic Activity. Vol. 13, Catalysts. MDPI; 2023.
146. Baccaro ALB, Gutz IGR. Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. Vol. 41, Quimica Nova. Sociedade Brasileira de Quimica; 2018. p. 326–39.
147. Feitosa et al. REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES VIA SISTEMA ELETROQUÍMICO FOTOASSISTIDO. 2020.
148. Santos et al. Photo-electrochemical technologies for removing organic compounds in wastewater. In: Electrochemical Water and Wastewater Treatment. Elsevier; 2018. p. 239–66.
149. Liu J, Zhang S, Wang W, Zhang H. Photoelectrocatalytic principles for meaningfully studying photocatalyst properties and photocatalysis processes: From fundamental theory to environmental applications. Vol. 86, Journal of Energy Chemistry. Elsevier B.V.; 2023. p. 84–117.
150. Rodrigues et al. TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE XISTO POR OXIDAÇÃO AVANÇADA COM REAGENTE DE FENTON. 2020.

151. Araujo et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. Revista Ambiente e Agua. 2016;9(3):445–58.
152. Chen Q, Hao Y, Song Z, Liu M, Chen D, Zhu B, et al. Optimization of photocatalytic degradation conditions and toxicity assessment of norfloxacin under visible light by new lamellar structure magnetic ZnO/g-C3N4. Ecotoxicol Environ Saf. 2021 Dec 1;225.
153. Yang An et al. Research progress on photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural. Green Chemistry. Royal Society of Chemistry; 2024.
154. Li P, Jiao Y, Huang J, Chen S. Electric Double Layer Effects in Electrocatalysis: Insights from Ab Initio Simulation and Hierarchical Continuum Modeling. Vol. 3, JACS Au. American Chemical Society; 2023. p. 2640–59.
155. Martínez-Huitle CA, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Vol. 87, Applied Catalysis B: Environmental. 2009. p. 105–45.
156. Danna Soares da Silva D, Guimarães Costa A, dos Santos Araújo R, de Sá Barreto FM. Tratamento de um efluente têxtil real via processo combinado de coagulação/floculação/decantação e oxidação Fenton. Revista DAE. 2023 Apr 18;71(240):65–78.
157. Almeida MEB de, Pequeno LAB, Carvalho MN, Tavares RG. Conjectura de parâmetros operacionais na remoção de cor aparente e de turbidez de um efluente têxtil por meio da tecnologia de adsorção. Journal of Environmental Analysis and Progress. 2023 Dec 20;8(4):324–30.
158. Seo JH, Park G, Oh KH, Kang SH, Lee HC, Cho SK, et al. Analysis of charge separation processes in WO3-BiVO4 composite for efficient photoelectrochemical water oxidation. Journal of Electroanalytical Chemistry. 2017 Mar 15;789:17–23.
159. Lian L, Yan S, Zhou H, Song W. Overview of the Phototransformation of Wastewater Effluents by High-Resolution Mass Spectrometry. Environ Sci Technol. 2020 Feb 4;54(3):1816–26.
160. Wang J, Wang S. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants. Vol. 411, Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V.; 2021.

161. Stapleton DR, Konstantinou IK, Mantzavinos D, Hela D, Papadaki M. On the kinetics and mechanisms of photolytic/TiO2-photocatalytic degradation of substituted pyridines in aqueous solutions. Appl Catal B. 2010 Mar 12;95(1–2):100–9.
162. Sathishkumar et al. Photocatalysis for Energy and Environmental Applications. 1st ed. Sathishkumar P, editor. Vol. VIII. Singapore: Springer Nature Singapore; 2024.